



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103582696 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201280026922. 9

C11D 3/386(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 05. 30

C11D 3/42(2006. 01)

C09B 29/08(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/492, 928 2011. 06. 03 US

61/598, 014 2012. 02. 13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/039945 2012. 05. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/166768 EN 2012. 12. 06

(73) 专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 G·S·米瑞科 E·托雷斯

J·D·布鲁恩克

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 王旭

(51) Int. Cl.

C11D 3/40(2006. 01)

C11D 3/37(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101583704 A , 2009. 11. 18,

CN 102119210 A , 2011. 07. 06,

WO 2011011799 A2 , 2011. 01. 27,

WO 2011017719 A2 , 2011. 02. 10,

审查员 包毅宁

权利要求书9页 说明书49页

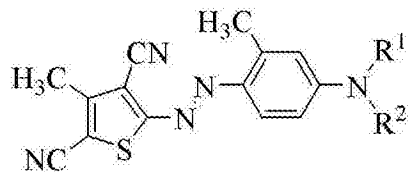
(54) 发明名称

包含染料的衣物洗涤护理组合物

(57) 摘要

本专利申请涉及包含噻吩偶氮羧酸酯织物调整色光染料的衣物洗涤护理组合物, 以及处理包含此类衣物洗涤护理组合物的纺织品的的方法。

1. 一种处理包含聚酯和 / 或尼龙的纺织品的的方法, 所述方法包括以下步骤: (i) 用包含衣物洗涤护理助剂和 1ppb 至 500ppm 的噻吩偶氮羧酸酯染料的水溶液处理所述纺织品; 以及 (ii) 漂洗并干燥所述纺织品, 所述染料包括具有式 I 的结构染料:



式 I

其中 R^1 和 R^2 独立地选自 $[(CH_2CR' HO)_x(CH_2CR'' HO)_yQ]$ 、 C_{1-12} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_7-C_{22} 芳基烷基, 要求是 R^1 和 / 或 R^2 中的至少一个为 $[(CH_2CR' HO)_x(CH_2CR'' HO)_yQ]$,

其中 R' 选自 H、 C_{1-4} 烷基、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zQ$ 、苯基和 CH_2OR^5 ;

其中 R'' 选自 H、 C_{1-4} 烷基、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zQ$ 、苯基和 CH_2OR^5 ;

其中 $1 \leq x+y \leq 50$;

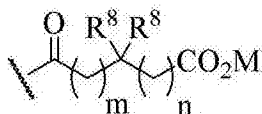
其中 $y \geq 1$;

其中 $z = 0$ 或 1 至 20; 并且

其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义; 前提条件是所述染料包含至少一个为 Y 的 Q 基团;

每个 R^5 选自 C_1-C_{16} 直链或支化烷基、 C_6-C_{14} 芳基和 C_7-C_{16} 芳基烷基;

并且其中 Y 为由式 II 表示的有机基团



式 II

其中对于每个 Y 基团, 独立地,

M 为 H 或电荷平衡阳离子; m 为 0 至 5; n 为 0 至 5; m+n 之和为 1 至 10; 每个 R^8 独立地选自 H 和 C_{4-18} 烯基, 并且其中至少一个 R^8 基团不为 H。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中除了所述聚酯和 / 或尼龙以外, 所述纺织品还包括纤维素纺织品。

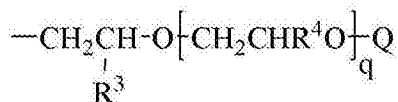
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中所述染料包括结构 I 的染料, 其中 (a) R^1 和 R^2 独立地选自 $[(CH_2CR' HO)_x(CH_2CR'' HO)_yQ]$, 并且:

其中 R' 选自 H、 CH_3 、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zQ$; 其中 R'' 选自 H、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zQ$; 其中 $x+y \leq 5$; 其中 $y \geq 1$; 其中 $z = 0$ 至 5; 并且其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义; 前提条件是 R^1 或 R^2 上的至少一个 Q 基团为 Y; 或

$R^1 = C_{1-12}$ 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_7-C_{22} 芳基烷基, 并且 $R^2 = [(CH_2CR' HO)_x(CH_2CR'' HO)_yQ]$

其中 R' 和 R'' 如上定义; 其中 $x+y \leq 10$; 其中 $y \geq 1$; 其中 $z = 0$ 至 5; 并且其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义; 前提条件是至少一个 Q 基团为 Y; 或

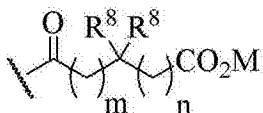
其中 R^1 和 R^2 独立地选自 C_{1-12} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_7-C_{22} 芳基烷基和式 III:



式 III

其中每个 R³选自苯基和 -CH₂OR⁵；每个 R⁴选自 H 和 C₁-C₄烷基；其中 q 为 0 至 50 的整数；并且其中 Q 选自 H 和 Y，其中 Y 如下定义；前提条件是 R¹或 R²上的至少一个 Q 为 Y；每个 R⁵选自 C₁-C₁₆直链或支化烷基、C₆-C₁₄芳基和 C₇-C₁₆芳基烷基；

并且其中 Y 为由式 II 表示的有机基团

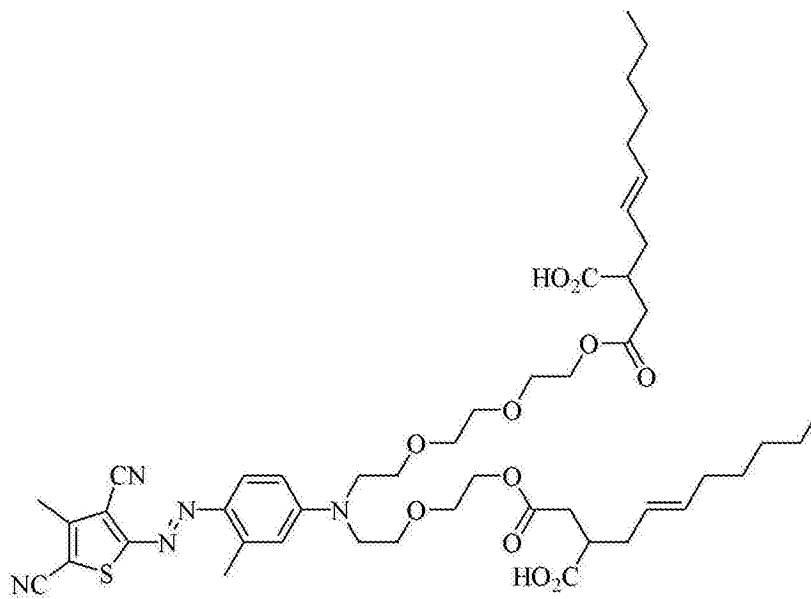


式 II

其中对于每个 Y 基团，独立地，M 为 H 或电荷平衡阳离子；m 为 0 至 5；n 为 0 至 5；m+n 之和为 1 至 10；每个 R⁸独立地选自 H 和 C₄₋₁₈烯基，并且其中至少一个 R⁸基团不为 H。

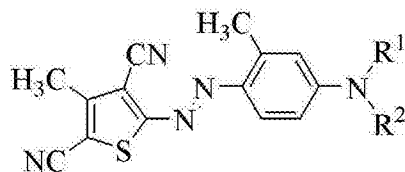
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述染料具有式 I，其中 R' 选自 H、CH₃和 CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ；其中 R'' 选自 H、CH₃和 CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ；其中 x+y ≤ 5；其中 y ≥ 1；其中 z = 0 至 5；并且其中 Q 选自 H 和 Y，其中 Y 如权利要求 1 中所述；前提条件是 R¹或 R²上存在至少一个 Q 基团，并且至少一个 Q 基团为 Y。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述染料具有以下结构：



6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述染料具有式 I，其中 R' 选自 H、CH₃和 CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ；其中 R'' 选自 H、CH₃和 CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ；其中 x+y ≤ 5；其中 y ≥ 1；其中 z = 0 至 5；并且其中 Q 选自 H 和 Y，其中 Y 如权利要求 1 中所述；前提条件是 R¹或 R²上存在至少一个 Q 基团，并且至少一个 Q 基团为 Y。

7. 衣物洗涤护理组合物用于处理纺织品的用途，所述纺织品包含聚酯和 / 或尼龙，所述组合物包含衣物洗涤护理助剂和 0.00001 重量%至 0.5 重量%的噻吩偶氮羧酸酯染料，所述染料具有式 I 的结构：



式 I

其中 R¹和 R²独立地选自 [(CH₂CR' HO)_x(CH₂CR'' HO)_yQ]、C₁₋₁₂烷基、C₆₋₁₀芳基、C₇₋₂₂芳基烷基, 要求是 R¹和 / 或 R²中的至少一个为 [(CH₂CR' HO)_x(CH₂CR'' HO)_yQ],

其中 R' 选自 H、C₁₋₄烷基、CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ、苯基和 CH₂OR⁵;

其中 R'' 选自 H、C₁₋₄烷基、CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ、苯基和 CH₂OR⁵;

其中 1 ≤ x+y ≤ 50 ;

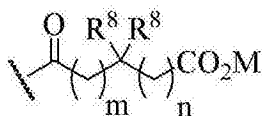
其中 y ≥ 1 ;

其中 z = 0 或 1 至 20 ;并且

其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义 ;前提条件是所述染料包含至少一个为 Y 的 Q 基团 ;

每个 R⁵选自 C₁₋₁₆直链或支化烷基、C₆₋₁₄芳基和 C₇₋₁₆芳基烷基 ;

并且其中 Y 为由式 II 表示的有机基团



式 II

其中对于每个 Y 基团, 独立地,

M 为 H 或电荷平衡阳离子 ;m 为 0 至 5 ;n 为 0 至 5 ;m+n 之和为 1 至 10 ;每个 R⁸独立地选自 H 和 C₄₋₁₈烯基, 并且其中至少一个 R⁸基团不为 H。

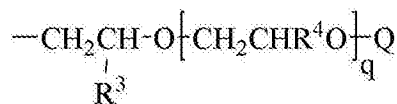
8. 根据权利要求 7 所述的用途, 其中所述染料包括结构 I 的染料, 其中 (a) R¹和 R²独立地选自 [(CH₂CR' HO)_x(CH₂CR'' HO)_yQ], 并且 :

其中 R' 选自 H、CH₃、CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ ;其中 R'' 选自 H、CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ ;其中 x+y ≤ 5 ;其中 y ≥ 1 ;其中 z = 0 至 5 ;并且其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义 ;前提条件是 R¹或 R²上的至少一个 Q 基团为 Y ;或

R¹ = C₁₋₁₂烷基、C₆₋₁₀芳基、C₇₋₂₂芳基烷基, 并且 R² = [(CH₂CR' HO)_x(CH₂CR'' HO)_yQ]

其中 R' 和 R'' 如上定义 ;其中 x+y ≤ 10 ;其中 y ≥ 1 ;其中 z = 0 至 5 ;并且其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义 ;前提条件是至少一个 Q 基团为 Y ;或

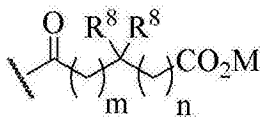
其中 R¹和 R²独立地选自 C₁₋₁₂烷基、C₆₋₁₀芳基、C₇₋₂₂芳基烷基和式 III :



式 III

其中每个 R³选自苯基和 -CH₂OR⁵;每个 R⁴选自 H 和 C₁₋₄烷基 ;其中 q 为 0 至 50 的整数 ;并且其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义 ;前提条件是 R¹或 R²上的至少一个 Q 为 Y ;每个 R⁵选自 C₁₋₁₆直链或支化烷基、C₆₋₁₄芳基和 C₇₋₁₆芳基烷基 ;

并且其中 Y 为由式 II 表示的有机基团

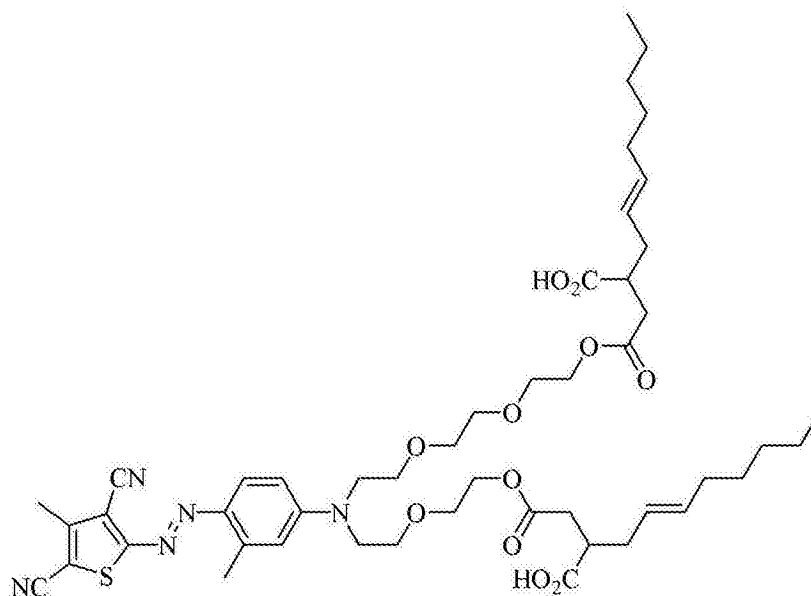


式 II

其中对于每个 Y 基团,独立地, M 为 H 或电荷平衡阳离子 ;m 为 0 至 5 ;n 为 0 至 5 ;m+n 之和为 1 至 10 ;每个 R⁸独立地选自 H 和 C₄₋₁₈烯基,并且其中至少一个 R⁸基团不为 H。

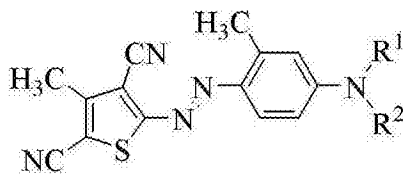
9. 根据权利要求 7 或 8 所述的用途,其中所述染料具有式 I,其中 R' 选自 H、CH₃和 CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ ;其中 R'' 选自 H、CH₃和 CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ ;其中 x+y ≤ 5 ;其中 y ≥ 1 ;其中 z = 0 至 5 ;并且其中 Q 选自 H 和 Y,其中 Y 如权利要求 1 中所述 ;前提条件是 R¹或 R²上存在至少一个 Q 基团,并且至少一个 Q 基团为 Y。

10. 根据权利要求 7 或 8 所述的用途,其中所述染料具有以下结构 :



11. 根据权利要求 7 或 8 所述的用途,其中所述染料具有式 I,其中 R' 选自 H、CH₃和 CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ ;其中 R'' 选自 H、CH₃和 CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ ;其中 x+y ≤ 5 ;其中 y ≥ 1 ;其中 z = 0 至 5 ;并且其中 Q 选自 H 和 Y,其中 Y 如权利要求 1 中所述 ;前提条件是 R¹或 R²上存在至少一个 Q 基团,并且至少一个 Q 基团为 Y。

12. 一种衣物洗涤护理组合物,包含 0.00001 重量%至 0.5 重量%的噻吩偶氮羧酸酯染料和衣物洗涤护理助剂,所述染料具有式 I 的结构 :



式 I

其中 R¹和 R²独立地选自 [(CH₂CR' HO)_x(CH₂CR'' HO)_yQ]、C₁₋₁₂烷基、C₆₋₁₀芳基、C₇₋₂₂芳基烷基,要求是 R¹和 / 或 R²中的至少一个为 [(CH₂CR' HO)_x(CH₂CR'' HO)_yQ],

其中 R' 选自 H、C₁₋₄烷基、CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ、苯基和 CH₂OR⁵;

其中 R'' 选自 H、C₁₋₄烷基、CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ、苯基和 CH₂OR⁵;

其中 $1 \leq x+y \leq 50$;

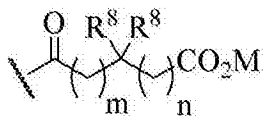
其中 $y \geq 1$;

其中 $z = 0$ 或 1 至 20 ;并且

其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义 ;前提条件是所述染料包含至少一个为 Y 的 Q 基团 ;

每个 R^5 选自 C_1-C_{16} 直链或支化烷基、 C_6-C_{14} 芳基和 C_7-C_{16} 芳基烷基 ;

并且其中 Y 为由式 II 表示的有机基团

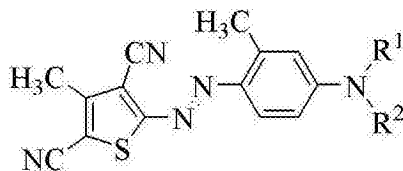


式 II

其中对于每个 Y 基团, 独立地,

M 为 H 或电荷平衡阳离子 ;m 为 0 至 5 ;n 为 0 至 5 ;m+n 之和为 1 至 10 ;每个 R^8 独立地选自 H 和 C_{4-18} 烯基, 并且其中至少一个 R^8 基团不为 H, 其中所述衣物洗涤护理助剂包含第一洗涤脂肪酶。

13. 一种衣物洗涤护理组合物, 包含 0.00001 重量%至 0.5 重量%的噻吩偶氮羧酸酯染料和衣物洗涤护理助剂, 所述染料具有式 I 的结构 :



式 I

其中 R^1 和 R^2 独立地选自 $[(CH_2CR' HO)_x(CH_2CR'' HO)_yQ]$ 、 C_{1-12} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_7-C_{22} 芳基烷基, 要求是 R^1 和 / 或 R^2 中的至少一个为 $[(CH_2CR' HO)_x(CH_2CR'' HO)_yQ]$,

其中 R' 选自 H、 C_1-4 烷基、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zQ$ 、苯基和 CH_2OR^5 ;

其中 R'' 选自 H、 C_1-4 烷基、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zQ$ 、苯基和 CH_2OR^5 ;

其中 $1 \leq x+y \leq 50$;

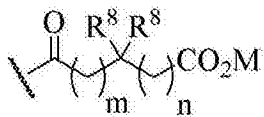
其中 $y \geq 1$;

其中 $z = 0$ 或 1 至 20 ;并且

其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义 ;前提条件是所述染料包含至少一个为 Y 的 Q 基团 ;

每个 R^5 选自 C_1-C_{16} 直链或支化烷基、 C_6-C_{14} 芳基和 C_7-C_{16} 芳基烷基 ;

并且其中 Y 为由式 II 表示的有机基团



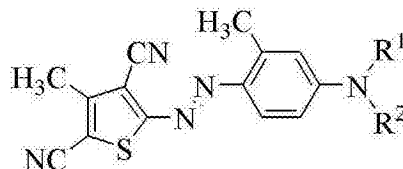
式 II

其中对于每个 Y 基团, 独立地,

M 为 H 或电荷平衡阳离子 ;m 为 0 至 5 ;n 为 0 至 5 ;m+n 之和为 1 至 10 ;每个 R^8 独立地选自 H 和 C_{4-18} 烯基, 并且其中至少一个 R^8 基团不为 H, 其中所述衣物洗涤护理助剂包含

荧光剂,所述荧光剂选自:2-(4-苯乙烯基-3-磺基苯基)-2H-萘酚并[1,2-d]三唑钠、4,4'-双{[(4-苯氨基-6-(N-甲基-N-2-羟乙基)氨基-1,3,5-三嗪-2-基)]氨基}二苯乙烯-2-2'二磺酸二钠、4,4'-双[(4-苯氨基-6-吗啉代-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]二苯乙烯-2-2'二磺酸二钠和4,4'-双(2-磺基苯乙烯基)联苯二钠。

14. 一种衣物洗涤护理组合物,包含0.00001重量%至0.5重量%的噻吩偶氮羧酸酯染料和衣物洗涤护理助剂,所述染料具有式 I 的结构:



式 I

其中 R^1 和 R^2 独立地选自 $[(CH_2CR' HO)_x(CH_2CR'' HO)_yQ]$ 、 C_{1-12} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_7-C_{22} 芳基烷基,要求是 R^1 和 / 或 R^2 中的至少一个为 $[(CH_2CR' HO)_x(CH_2CR'' HO)_yQ]$,

其中 R' 选自 H、 C_{1-4} 烷基、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zQ$ 、苯基和 $-CH_2OR^5$;

其中 R'' 选自 H、 C_{1-4} 烷基、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zQ$ 、苯基和 CH_2OR^5 ;

其中 $1 \leq x+y \leq 50$;

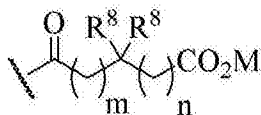
其中 $y \geq 1$;

其中 $z = 0$ 或 1 至 20; 并且

其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义; 前提条件是所述染料包含至少一个为 Y 的 Q 基团;

每个 R^5 选自 C_1-C_{16} 直链或支化烷基、 C_6-C_{14} 芳基和 C_7-C_{16} 芳基烷基;

并且其中 Y 为由式 II 表示的有机基团



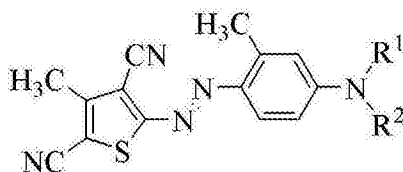
式 II

其中对于每个 Y 基团, 独立地,

M 为 H 或电荷平衡阳离子; m 为 0 至 5; n 为 0 至 5; m+n 之和为 1 至 10; 每个 R^8 独立地选自 H 和 C_{4-18} 烯基, 并且其中至少一个 R^8 基团不为 H, 其中所述衣物洗涤护理助剂包含染料转移抑制剂, 所述染料转移抑制剂选自:

- 聚乙烯吡咯烷酮聚合物; 或
- 聚胺 N-氧化物聚合物; 或
- N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物; 或
- 聚乙烯噁唑烷酮; 或
- 聚乙烯咪唑; 或
- 它们的混合物。

15. 一种衣物洗涤护理组合物, 包含 0.00001 重量% 至 0.5 重量% 的噻吩偶氮羧酸酯染料和衣物洗涤护理助剂, 所述染料具有式 I 的结构:



式 I

其中 R¹和 R²独立地选自 [(CH₂CR' HO)_x(CH₂CR'' HO)_yQ]、C₁₋₁₂烷基、C₆₋₁₀芳基、C₇₋₂₂芳基烷基, 要求是 R¹和 / 或 R²中的至少一个为 [(CH₂CR' HO)_x(CH₂CR'' HO)_yQ],

其中 R' 选自 H、C₁₋₄烷基、CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ、苯基和 CH₂OR⁵;

其中 R'' 选自 H、C₁₋₄烷基、CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ、苯基和 CH₂OR⁵;

其中 1 ≤ x+y ≤ 50 ;

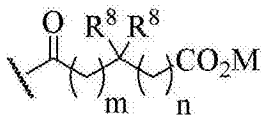
其中 y ≥ 1 ;

其中 z = 0 或 1 至 20 ;并且

其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义 ;前提条件是所述染料包含至少一个为 Y 的 Q 基团 ;

每个 R⁵选自 C₁₋₁₆直链或支化烷基、C₆₋₁₄芳基和 C₇₋₁₆芳基烷基 ;

并且其中 Y 为由式 II 表示的有机基团



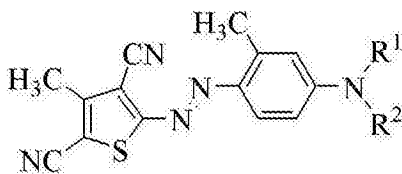
式 II

其中对于每个 Y 基团, 独立地,

M 为 H 或电荷平衡阳离子 ;m 为 0 至 5 ;n 为 0 至 5 ;m+n 之和为 1 至 10 ;每个 R⁸独立地选自 H 和 C₄₋₁₈烯基, 并且其中至少一个 R⁸基团不为 H, 其中所述衣物洗涤护理助剂包含污垢悬浮聚合物, 所述污垢悬浮聚合物选自包含以下各项的组 :

- (a) 两亲性烷氧基化聚胺 ;或
- (b) 两亲性接枝共聚物 ;或
- (c) 两性离子污垢悬浮聚合物 ;或
- (d) 它们的混合物。

16. 一种衣物洗涤护理组合物, 包含衣物洗涤护理助剂和噻吩偶氮羧酸酯染料, 所述染料包括具有式 I 的结构染料 :



式 I

其中 R¹和 R²独立地选自 [(CH₂CR' HO)_x(CH₂CR'' HO)_yQ]、C₁₋₁₂烷基、C₆₋₁₀芳基、C₇₋₂₂芳基烷基, 要求是 R¹和 / 或 R²中的至少一个为 [(CH₂CR' HO)_x(CH₂CR'' HO)_yQ],

其中 R' 选自 H、C₁₋₄烷基、CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ、苯基和 CH₂OR⁵;

其中 R'' 选自 H、C₁₋₄烷基、CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ、苯基和 CH₂OR⁵;

其中 $1 \leq x+y \leq 50$;

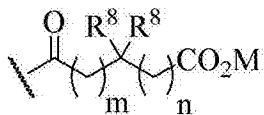
其中 $y \geq 1$;

其中 $z = 0$ 或 1 至 20 ;并且

其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义 ;前提条件是所述染料包含至少一个为 Y 的 Q 基团 ;

每个 R^5 选自 C_1-C_{16} 直链或支化烷基、 C_6-C_{14} 芳基和 C_7-C_{16} 芳基烷基 ;

并且其中 Y 为由式 II 表示的有机基团



式 II

其中对于每个 Y 基团, 独立地,

M 为 H 或电荷平衡阳离子 ;m 为 0 至 5 ;n 为 0 至 5 ;m+n 之和为 1 至 10 ;每个 R^8 独立地选自 H 和 / 或 C_{4-18} 烯基, 并且其中至少一个 R^8 基团不为 H。

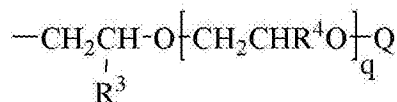
17. 根据权利要求 12 至 16 中任一项所述的衣物洗涤护理组合物, 其中所述染料包括结构 I 的染料, 其中 (a) R^1 和 R^2 独立地选自 $[(CH_2CR' HO)_x (CH_2CR'' HO)_y Q]$, 并且 :

其中 R' 选自 H、 CH_3 、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_z Q$;其中 R'' 选自 H、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_z Q$;其中 $x+y \leq 5$;其中 $y \geq 1$;其中 $z = 0$ 至 5 ;并且其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义 ;前提条件是 R^1 或 R^2 上的至少一个 Q 基团为 Y ;或

$R^1 = C_{1-12}$ 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_7-C_{22} 芳基烷基, 并且 $R^2 = [(CH_2CR' HO)_x (CH_2CR'' HO)_y Q]$

其中 R' 和 R'' 如上定义 ;其中 $x+y \leq 10$;其中 $y \geq 1$;其中 $z = 0$ 至 5 ;并且其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义 ;前提条件是至少一个 Q 基团为 Y ;或

其中 R^1 和 R^2 独立地选自 C_{1-12} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_7-C_{22} 芳基烷基和式 III :



式 III

其中每个 R^3 选自苯基和 $-CH_2OR^5$;每个 R^4 选自 H 和 C_1-C_4 烷基 ;其中 q 为 0 至 50 的整数 ;并且其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义 ;

前提条件是 R^1 或 R^2 上的至少一个 Q 为 Y ;每个 R^5 选自 C_1-C_{16} 直链或支化烷基、 C_6-C_{14} 芳基和 C_7-C_{16} 芳基烷基 ;

并且其中 Y 为由式 II 表示的有机基团



式 II

其中对于每个 Y 基团, 独立地, M 为 H 或电荷平衡阳离子 ;m 为 0 至 5 ;n 为 0 至 5 ;m+n 之和为 1 至 10 ;每个 R^8 独立地选自 H 和 C_{4-18} 烯基, 并且其中至少一个 R^8 基团不为 H。

18. 根据权利要求 12 至 16 中任一项所述的衣物洗涤护理组合物, 其中所述染料具有式 I, 其中 R' 选自 H、 CH_3 和 $CH_2O(CH_2CH_2O)_z Q$;其中 R'' 选自 H、 CH_3 和 $CH_2O(CH_2CH_2O)_z Q$;其中

$x+y \leq 5$; 其中 $y \geq 1$; 其中 $z = 0$ 至 5 ; 并且其中 Q 选自 H 和 Y , 其中 Y 如权利要求 1 中所述; 前提条件是 R^1 或 R^2 上存在至少一个 Q 基团, 并且至少一个 Q 基团为 Y 。

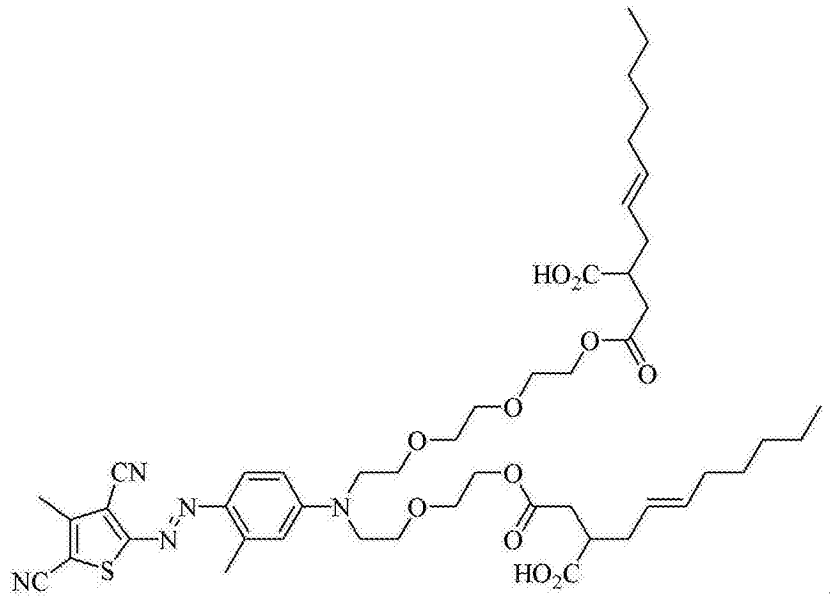
19. 根据权利要求 12 至 16 中任一项所述的衣物洗涤护理组合物, 其中所述噻吩偶氮染料具有大于 500 道尔顿的分子量。

20. 根据权利要求 12 至 16 中任一项所述的衣物洗涤护理组合物, 所述衣物洗涤护理组合物为单位剂量小袋。

21. 根据权利要求 12 至 16 中任一项所述的衣物洗涤护理组合物, 包含以总衣物洗涤护理组合物重量计总计不超过 20% 的水。

22. 根据权利要求 12 至 16 中任一项所述的衣物洗涤护理组合物, 包含以总衣物洗涤护理组合物重量计的香料微胶囊, 所述香料微胶囊包含芯和包封所述芯的外壳, 所述香料微胶囊具有 0.01 微米至 200 微米的 $D[4,3]$ 平均颗粒。

23. 根据权利要求 12 至 16 中任一项所述的衣物洗涤护理组合物, 其中所述染料具有以下结构:



24. 一种处理纺织品的的方法, 包括以下步骤: (i) 用根据权利要求 12 至 23 中任一项的衣物洗涤护理组合物水溶液处理纺织品; 以及 (ii) 任选地漂洗并干燥。

包含染料的衣物洗涤护理组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含织物调整色光染料的衣物洗涤护理组合物以及使用此类组合物处理织物的方法。

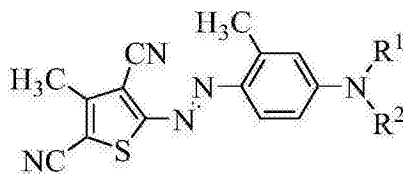
背景技术

[0002] 在纺织品基底变旧时,由于暴露于光、空气、污垢以及构成基底的纤维的天然降解,它们的颜色趋于褪色或发黄。为抵消这种不期望的效应,衣物洗涤剂制造商将调整色光染料掺入到他们的产品中。调整色光染料的目的一般是通过向经洗涤的织物提供蓝-紫色色调,降低泛黄的视觉冲击,来抵消纺织品基底的褪色和泛黄。存在许多洗涤剂中调整色光染料的公开。一般来讲,调整色光染料有效地调制特定的纺织品类型,棉制或合成品(具体地聚酯)的色光。如 W02006/32327 和 W02008/090091 中所述,一般需要染料的混合物或染料和颜料的混合物,来实施多种纺织品的色光调制。因此,仍需要发现对不同类型纤维如棉和合成纤维如尼龙和 / 或聚酯提供沉积的染料,并且希望发现基本上均匀沉积于不同纺织品类型,甚至混合纤维类型如涤棉布的染料。发现本发明已经缓解了该问题。此外,本发明还提供了向织物有利地提供调色效果如美白效果,同时不随时间推移而累积,并且不对所处理织物造成不可取的脱色的组合物。

发明内容

[0003] 本发明涉及处理包含聚酯和 / 或尼龙的纺织品的的方法,所述方法包括以下步骤:(i) 用包含衣物洗涤护理助剂和 1ppb 至 500ppm 的噻吩偶氮羧酸酯染料的水溶液处理所述纺织品;以及(ii) 漂洗并干燥所述纺织品,所述染料包括具有式 I 的结构染料:

[0004]



式 I

[0005] 其中 R^1 和 R^2 独立地选自 $[(CH_2CR'HO)_x(CH_2CR''HO)_yQ]$ 、 C_{1-12} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_7-C_{22} 芳基烷基,要求是 R^1 和 / 或 R^2 中的至少一个为 $[(CH_2CR'HO)_x(CH_2CR''HO)_yQ]$,

[0006] 其中 R' 选自 H、 C_{1-4} 烷基、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zQ$ 、苯基和 CH_2OR^5 ;

[0007] 其中 R'' 选自 H、 C_{1-4} 烷基、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zQ$ 、苯基和 CH_2OR^5 ;

[0008] 其中 1 或 $2 \leq x+y \leq 50$, 优选 $x+y \leq 25$, 更优选 $x+y \leq 10$;

[0009] 其中 $y \geq 1$;

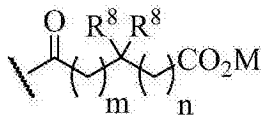
[0010] 其中 $z=0$ 或 1 至 20 , 优选 0 至 10 或 5 ; 并且

[0011] 其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义;前提条件是所述染料包含至少一个为 Y 的 Q 基团;

[0012] 每个 R^5 选自 C_1-C_{16} 直链或支化烷基、 C_6-C_{14} 芳基和 C_7-C_{16} 芳基烷基；优选地 R^5 选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、己基、2-乙基己基、辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、苯基、苄基、2-苯乙基、萘基以及它们的混合；

[0013] 并且其中 Y 为由式 II 表示的有机基团

[0014]



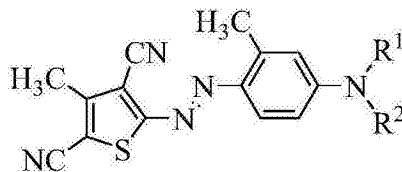
式 II

[0015] 其中对于每个 Y 基团, 独立地,

[0016] M 为 H 或电荷平衡阳离子; m 为 0 至 5, 优选 0、1、2 或 3; n 为 0 至 5, 优选 0、1、2 或 3; m+n 之和为 1 至 10, 优选 1、2 或 3; 每个 R^8 独立地选自 H 和 C_3-C_{18} 或 C_4-C_{18} 或甚至 C_4-C_7 和 / 或 C_9-C_{18} 烯基, 并且其中至少一个 R^8 基团不为 H, 优选所述方法, 其中除了聚酯和 / 或尼龙以外, 所述纺织品还包括纤维素纺织品。

[0017] 本发明还提供了衣物洗涤护理组合物处理包含聚酯和 / 或尼龙的纺织品 (优选地还包括纤维素纺织品) 的用途, 所述组合物包含衣物洗涤护理助剂和 0.00001 重量 % 至 0.5 重量 % 的具有式 I 的结构 的噻吩偶氮羧酸酯染料:

[0018]



式 I

[0019] 其中 R^1 和 R^2 独立地选自 $[(CH_2CR'HO)_x(CH_2CR''HO)_yQ]$ 、 C_{1-12} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_7-C_{22} 芳基烷基, 要求是至少一个 R^1 和 / 或 R^2 为 $[(CH_2CR'HO)_x(CH_2CR''HO)_yQ]$,

[0020] 其中 R' 选自 H、 C_{1-4} 烷基、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zQ$ 、苯基和 CH_2OR^5 ;

[0021] 其中 R'' 选自 H、 C_{1-4} 烷基、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zQ$ 、苯基和 CH_2OR^5 ;

[0022] 其中 1 或 $2 \leq x+y \leq 50$, 优选 $x+y \leq 25$, 更优选 $x+y \leq 10$;

[0023] 其中 $y \geq 1$;

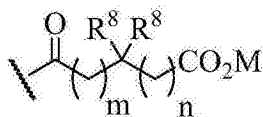
[0024] 其中 $z=0$ 或 1 至 20 , 优选 0 至 10 或 5 ; 并且

[0025] 其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义; 前提条件是所述染料包含至少一个为 Y 的 Q 基团;

[0026] 每个 R^5 选自 C_1-C_{16} 直链或支化烷基、 C_6-C_{14} 芳基和 C_7-C_{16} 芳基烷基; 优选地 R^5 选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、己基、2-乙基己基、辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、苯基、苄基、2-苯乙基、萘基以及它们的混合;

[0027] 并且其中 Y 为由式 II 表示的有机基团

[0028]



[0029]

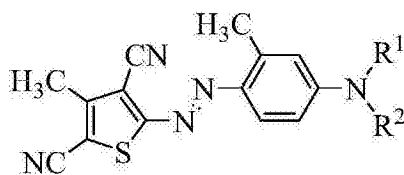
式 II

[0030] 其中对于每个 Y 基团, 独立地,

[0031] M 为 H 或电荷平衡阳离子; m 为 0 至 5, 优选 0、1、2 或 3; n 为 0 至 5, 优选 0、1、2 或 3; m+n 之和为 1 至 10, 优选 1、2 或 3; 每个 R⁸ 独立地选自 H 和 C₃₋₁₈ 或 C₄₋₁₈ 或甚至 C₄₋₇ 和 / 或 C₉₋₁₈ 烯基, 并且其中至少一个 R⁸ 基团不为 H。

[0032] 本发明还提供了衣物洗涤护理组合物, 所述组合物包含 0.00001 重量% 至 0.5 重量% 的具有式 I 的结构 的噻吩偶氮羧酸酯染料和衣物洗涤护理助剂:

[0033]



式 I

[0034] 其中 R¹ 和 R² 独立地选自 [(CH₂CR'¹HO)_x(CH₂CR''HO)_yQ]、C₁₋₁₂ 烷基、C₆₋₁₀ 芳基、C₇₋₂₂ 芳基烷基, 要求是至少一个 R¹ 和 / 或 R² 为 [(CH₂CR'¹HO)_x(CH₂CR''HO)_yQ],[0035] 其中 R'¹ 选自 H、C₁₋₄ 烷基、CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ、苯基和 -CH₂OR⁵;[0036] 其中 R'' 选自 H、C₁₋₄ 烷基、CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ、苯基和 CH₂OR⁵;

[0037] 其中 1 或 2 ≤ x+y ≤ 50, 优选 x+y ≤ 25, 更优选 x+y ≤ 10;

[0038] 其中 y ≥ 1;

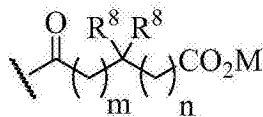
[0039] 其中 z=0 或 1 至 20, 优选 0 至 10 或 5; 并且

[0040] 其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义; 前提条件是所述染料包含至少一个为 Y 的 Q 基团;

[0041] 每个 R⁵ 选自 C₁₋₁₆ 直链或支化烷基、C₆₋₁₄ 芳基和 C₇₋₁₆ 芳基烷基; 优选地 R⁵ 选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、己基、2-乙基己基、辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、苯基、苄基、2-苯乙基、萘基以及它们的混合;

[0042] 并且其中 Y 为由式 II 表示的有机基团

[0043]



式 II

[0044] 其中对于每个 Y 基团, 独立地,

[0045] M 为 H 或电荷平衡阳离子; m 为 0 至 5, 优选 0、1、2 或 3; n 为 0 至 5, 优选 0、1、2 或 3; m+n 之和为 1 至 10, 优选 1、2 或 3; 每个 R⁸ 独立地选自 H 和 C₃₋₁₈ 或 C₄₋₁₈ 或甚至 C₄₋₇ 和 / 或 C₉₋₁₈ 烯基, 并且其中至少一个 R⁸ 基团不为 H, 其中所述衣物洗涤护理助剂包括第一洗涤脂

肪酶和 / 或染料转移抑制剂和 / 或污垢悬浮聚合物,所述染料转移抑制剂选自:聚乙烯吡咯烷酮聚合物、聚胺 N- 氧化物聚合物、N- 乙烯基吡咯烷酮和 N- 乙烯基咪唑的共聚物、聚乙烯咪唑烷酮和聚乙烯咪唑、以及它们的混合物,所述污垢悬浮聚合物选自(a) 两亲性烷氧基化聚胺、两亲性接枝共聚物、两性离子污垢悬浮聚合物、以及它们的混合物。

[0046] 在本发明的一个方面,所述组合物为单隔室或多隔室单位剂量衣物洗涤护理组合物形式。

具体实施方式

[0047] 定义

[0048] 如本文所用,术语“烷氧基”旨在包括 C_1-C_8 烷氧基和多元醇的烷氧基衍生物,所述多元醇具有重复单元,所述重复单元为诸如环氧丁烷、缩水甘油氧化物、环氧乙烷或环氧丙烷。

[0049] 如本文所用,除非另外指明,术语“烷基”和“烷基封端的”旨在包括 C_1-C_{18} 烷基,并且在一方面包括 C_1-C_6 烷基。

[0050] 如本文所用,除非另外指明,术语“芳基”旨在包括 C_3-C_{12} 芳基。

[0051] 如本文所用,除非另外指明,术语“芳基烷基”旨在包括 C_1-C_{18} 烷基,并且在一方面包括 C_1-C_6 烷基。

[0052] 术语“环氧乙烷”、“环氧丙烷”和“环氧丁烷”在本文中可分别由它们的典型标记“EO”、“PO”和“BO”示出。

[0053] 如本文所用,除非另外指明,术语“衣物洗涤护理组合物”包括颗粒状、粉末状、液体状、凝胶状、糊剂状、单位剂量条块形式和 / 或薄片类型的洗涤剂和 / 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、织物清新组合物、和用于织物护理和保持的其它产品、以及它们的组合。此类组合物可为洗涤步骤之前使用的预处理组合物,或可为漂洗添加组合物以及清洁辅剂,如漂白添加剂和 / 或“去污棒”或预处理组合物,或负载于基底的产品如干衣机纸。

[0054] 如本文所用,术语“洗涤剂组合物”为衣物洗涤护理组合物的一部分,并且包括清洁组合物,包括但不限于用于洗涤织物的产品。此类组合物可为洗涤步骤之前使用的预处理组合物,或可为漂洗添加组合物,以及清洁辅剂,如漂白添加剂和“去污棒”或预处理类型。

[0055] 如本文所用,“纤维素基底”旨在包括按重量计由至少大半纤维素构成的任何基底。纤维素可存在于木、棉、亚麻、黄麻和大麻中。纤维素基底可采取粉末、纤维、纸浆和由粉末、纤维和纸浆形成的制品的形式。纤维素纤维无限制地包括棉、人造丝(再生纤维素)、乙酸酯类(乙酸纤维素)、三乙酸酯类(三乙酸纤维素)以及它们的混合物。由纤维素纤维形成的制品包括诸如织物的纺织品制品。由纸浆形成的制品包括纸。

[0056] 如本文所用,术语“最大消光系数”旨在描述 400 纳米至 750 纳米范围内的最大吸收波长(本文还称为最大波长)处的摩尔消光系数。

[0057] 如本文所用,噻吩偶氮羧酸酯染料的“平均分子量”报告为通过其分子量分布所测定的平均分子量:由于它们的制造工艺,本文所公开的噻吩偶氮羧酸酯染料可在它们的聚合物部分中包含重复单元分布。

[0058] 在本专利申请测试方法部分公开的测试方法应被用来确定申请人发明参数的个别值。

[0059] 如本文所用,当用于权利要求中时,冠词诸如“一个”和“一种”被理解是指一种或多种受权利要求书保护的或所述的物质。

[0060] 如本文所用,术语“包括”和“包含”旨在是非限制性的。

[0061] 如本文所用,术语“固体”包括颗粒、粉末、棒状和片剂产品形式。

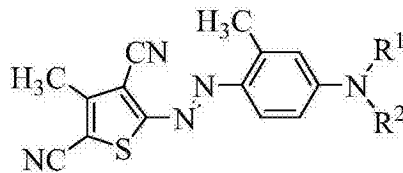
[0062] 如本文所用,术语“流体”包括液体、凝胶、糊剂和气体产品形式。

[0063] 除非另外指明,所有组分或组合物含量均是关于该组分或组合物的活性物质部分,不包括可能存在于这些组分或组合物的市售来源中的杂质,例如残余溶剂或副产物。

[0064] 除非另外指明,所有百分比和比率均按重量计来计算。除非另外指明,所有百分比和比率均以总组合物计来计算。

[0065] 适宜的染料为噻吩偶氮羧酸酯染料,选自具有式 I 的结构的那些:

[0066]



式 I

[0067] 其中 R^1 和 R^2 独立地选自 $[(CH_2CR'HO)_x(CH_2CR''HO)_yQ]$ 、 C_{1-12} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_7-C_{22} 芳基烷基,要求是 R^1 或 R^2 中的至少一个为 $[(CH_2CR'HO)_x(CH_2CR''HO)_yQ]$,

[0068] 其中 R' 选自 H、 C_{1-4} 烷基、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zQ$ 、苯基和 $-CH_2OR^5$;

[0069] 其中 R'' 选自 H、 C_{1-4} 烷基、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zQ$ 、苯基和 CH_2OR^5 ;

[0070] 其中 1 或 $2 \leq x+y \leq 50$, 优选 $x+y \leq 25$, 更优选 $x+y \leq 10$;

[0071] 其中 $y \geq 1$;

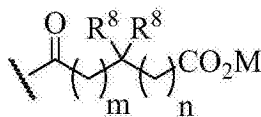
[0072] 其中 $z=0$ 或 1 至 20 , 优选 0 至 10 或 5 ; 并且

[0073] 其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义;前提条件是所述染料包含至少一个为 Y 的 Q 基团;

[0074] 每个 R^5 选自 C_1-C_{16} 直链或支化烷基、 C_6-C_{14} 芳基和 C_7-C_{16} 芳基烷基;优选地 R^5 选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、己基、2-乙基己基、辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、苯基、苄基、2-苯乙基、萘基以及它们的混合;

[0075] 并且其中 Y 为由式 II 表示的有机基团

[0076]



式 II

[0077] 其中对于每个 Y 基团,独立地,

[0078] M 为 H 或电荷平衡阳离子;m 为 0 至 5 , 优选 0 、 1 、 2 或 3 ;n 为 0 至 5 , 优选 0 、 1 、 2 或 3 ;m+n 之和为 1 至 10 , 优选 1 、 2 或 3 ;每个 R^8 独立地选自 H 和 C_{3-18} 或 C_4-C_{18} 或甚至 C_{4-7} 和 /

或 C_{9-18} 烯基, 并且其中至少一个 R^8 基团不为 H。

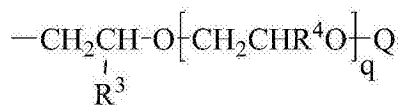
[0079] 具体地, 所述染料可选自具有式 I 的染料, 其中:

[0080] (a) R^1 和 R^2 独立地选自 $[(CH_2CR'HO)_x(CH_2CR''HO)_yQ]$, 并且其中 R' 选自 H、 CH_3 、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zQ$; 其中 R'' 选自 H、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zQ$; 其中 $x+y \leq 5$; 其中 $y \geq 1$; 其中 $z=0$ 至 5; 并且其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义; 前提条件是 R^1 或 R^2 上的至少一个 Q 基团, 优选 R^1 和 R^2 中的每一个上的一个 Q 基团, 为 Y; 或

[0081] (b) $R^1=C_{1-12}$ 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_7-C_{22} 芳基烷基, 并且 $R^2=[(CH_2CR'HO)_x(CH_2CR''HO)_yQ]$, 其中 R' 和 R'' 如上定义; 其中 $x+y \leq 10$; 其中 $y \geq 1$; 其中 $z=0$ 至 5; 并且其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义; 前提条件是至少一个 Q 基团为 Y; 或

[0082] (c) R^1 和 R^2 独立地选自 C_{1-12} 烷基、 C_{6-10} 芳基、 C_7-C_{22} 芳基烷基、和式 III:

[0083]

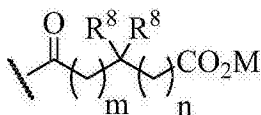


式 III

[0084] 其中每个 R^3 选自苯基和 $-CH_2OR^5$; 每个 R^4 选自 H、 C_1-C_4 烷基、以及它们的混合; 优选地 R^4 为 H 或甲基, 甚至更优选为 H; 其中 q 为 0 至 50, 优选 1-25, 甚至更优选 1-10 的整数; 并且其中 Q 选自 H 和 Y, 其中 Y 如下定义; 前提条件是 R^1 或 R^2 上存在至少一个 Q, 优选 R^1 和 R^2 中的每一个上存在一个 Q, 并且至少一个 Q 为 Y; 每个 R^5 选自 C_1-C_{16} 直链或支化烷基、 C_6-C_{14} 芳基和 C_7-C_{16} 芳基烷基; 优选地 R^5 选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、己基、2-乙基己基、辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、苯基、苄基、2-苯乙基、萘基以及它们的混合;

[0085] 并且其中 Y 为由式 II 表示的有机基团

[0086]

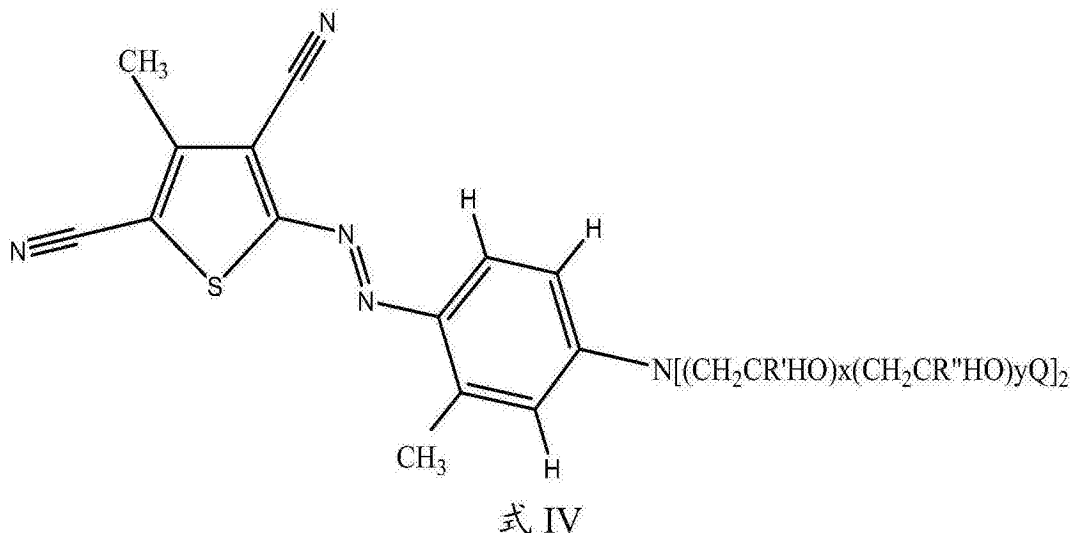


式 II

[0087] 其中对于每个 Y 基团, 独立地, M 为 H 或电荷平衡阳离子; m 为 0 至 5, 优选 0、1、2 或 3; n 为 0 至 5, 优选 0、1、2 或 3; m+n 之和为 1 至 10, 优选 1、2 或 3; 每个 R^8 独立地选自 H 和 C_{3-18} , 优选 C_4-C_{18} 或甚至 C_{4-7} 和 / 或 C_{9-18} 烯基, 并且其中至少一个 R^8 基团不为 H。

[0088] 用于本发明中的一类优选染料具有式 IV:

[0089]



[0090] 其中 R' 选自 H、CH₃、CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ、以及它们的混合；其中 R'' 选自 H、CH₃、CH₂O(CH₂CH₂O)_zQ、以及它们的混合；其中 x+y ≤ 5；其中 y ≥ 1；其中 z=0 至 5，并且其中至少一个 Q 基团为 Y。

[0091] 在一个实施例中，R¹和 R²优选通过随后与 1 至 10 个烯化氧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反应形成，其中所述烯化氧单元中的至少一个经由与酸酐的反应被 Y 封端。

[0092] 本发明中适用于形成 Y 部分的尤其优选的酸酐包括但不限于以下这些：3-(2-丁烯-1-基)二氢-2,5-呋喃二酮；3-(2-己烯-1-基)二氢-2,5-呋喃二酮；二氢-3-(2-辛烯-1-基)-2,5-呋喃二酮；二氢-3-(2,7-辛二烯-1-基)-2,5-呋喃二酮；二氢-3-(2-壬烯-1-基)-2,5-呋喃二酮；3-(2-癸烯-1-基)二氢-2,5-呋喃二酮；3-(2E)-2-十二烯-1-基二氢-2,5-呋喃二酮；二氢-3-(2-十四烯-1-基)-2,5-呋喃二酮；3-(2-十六烯-1-基)二氢-2,5-呋喃二酮；和二氢-3-(2-十八烯-1-基)-2,5-呋喃二酮。

[0093] 此类适宜的酸酐可得自以下中的一个或多个：Sigma-Aldrich, St. Louis, MO63178；City Chemical LLC, West Haven, CT06516；Ryan Scientific, Inc., Mt. Pleasant, SC29465；TCI America, Portland, OR97203；Aurora Fine Chemicals LLC, San Diego, CA92126；Accel Pharmtech, LLC, East Brunswick, NJ08816；ABI Chem, Munich, Germany；BOC Sciences, Shirley, NY11967；ChemSampCo, Inc., Dallas, TX75220；和 Reagent World, Inc., Ontario, CA91761。

[0094] 通常，所述染料以所用有机合成途径形成的反应产物混合物的形式掺入到组合物中：此类反应混合物通常包含式 I 的染料的混合物，此外还通常包含副反应的反应产物和/或微量的未反应原料。虽然可优选去除除式 I 所定义的染料以外的杂质，但是也可不必，从而反应产物的混合物可直接用于根据本发明的组合物中。具体地，当经由与酸酐的反应形成染料时，酸酐开环的区域选择性可能不高。不受理论的束缚，虽然存在于混合物中的大部分染料可如此制得，其中醇攻击位阻最小的羰基，但是也可能存在攻击位阻最大的羰基而形成的反应产物。

[0095] 通常，式 I 的染料或染料混合物在所述组合物中的含量将为所述组合物的

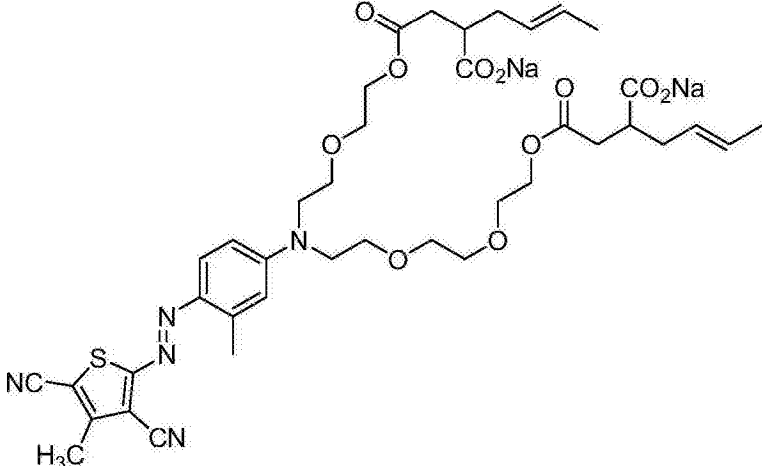
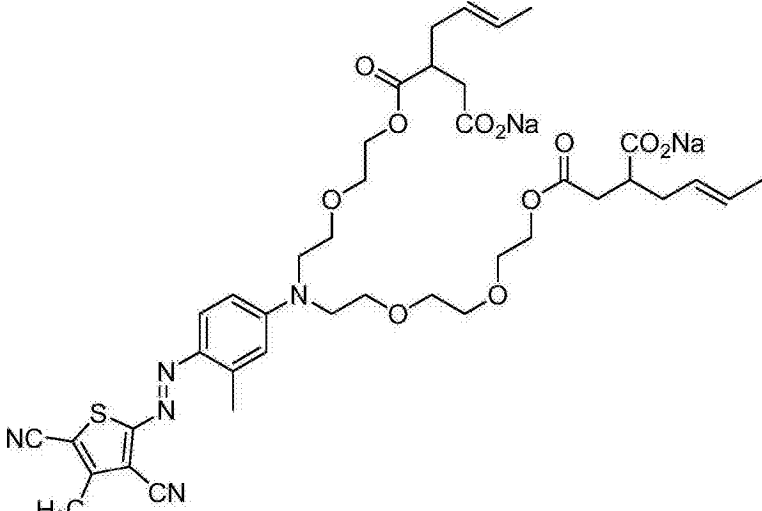
0.0001 重量 % 至 5 重量 %, 更通常为所述组合物的 0.0001 重量 % 至 1 重量 % 或至 0.5 重量 %。

[0096] 在所述染料首先形成预混物例如颗粒或浓缩液以掺入到组合物中的情况下, 所述染料的含量为以所述预混物的重量计 0.001 或甚至 0.01 或更大, 至至多 2 重量 %, 或 10 重量 %。

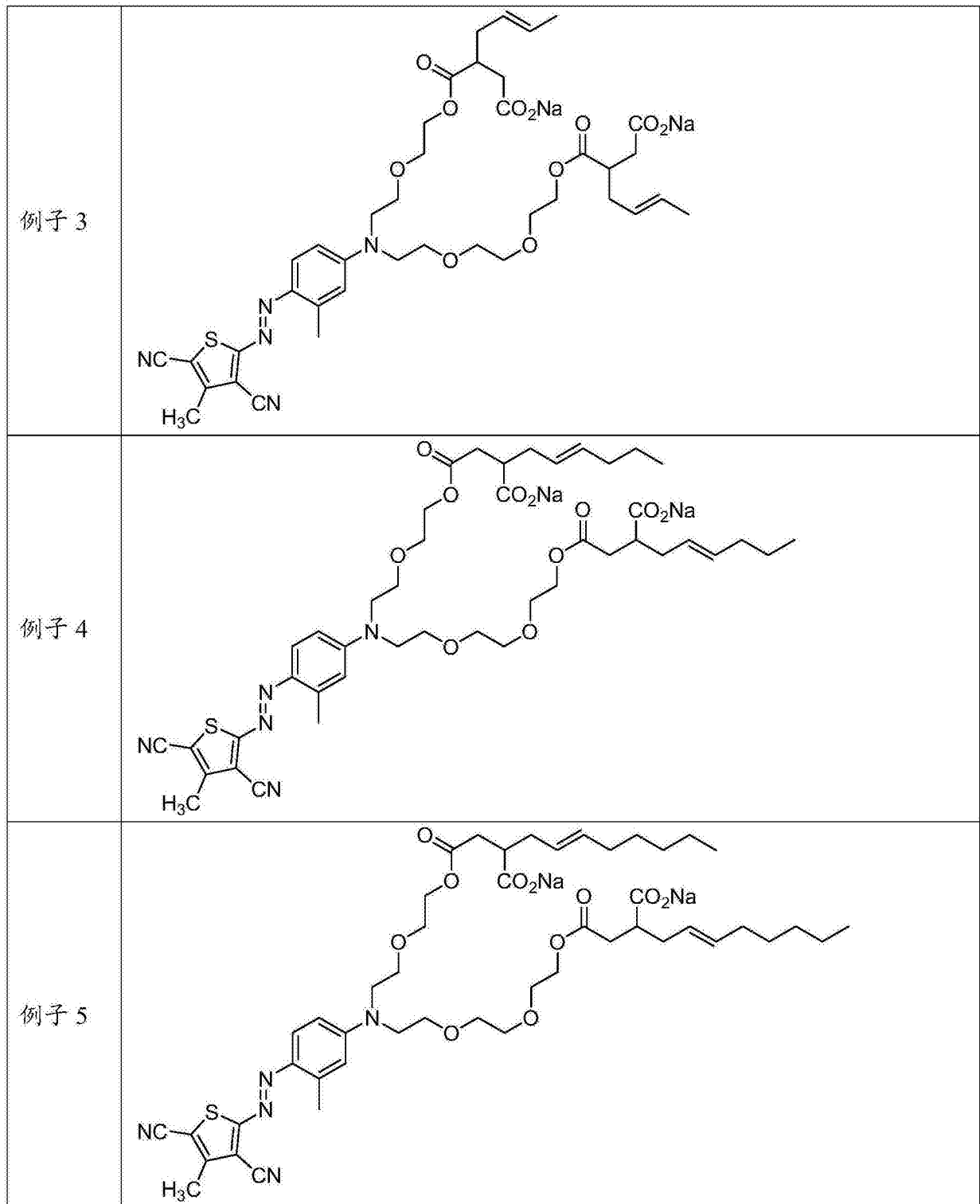
[0097] 适宜染料的例子示于表 1 中。

[0098] 表 1 噻吩偶氮羧酸酯染料

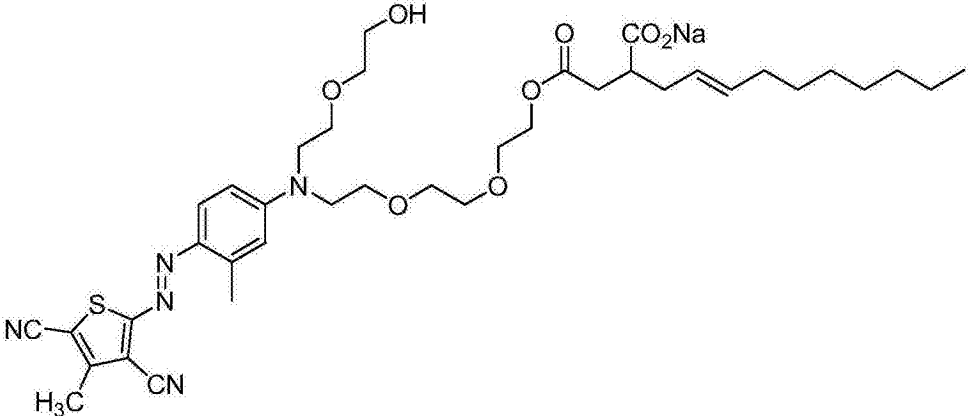
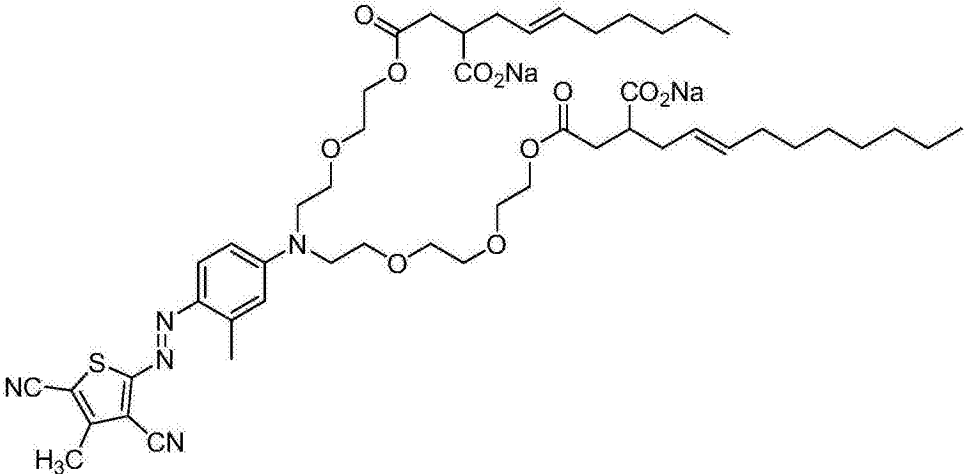
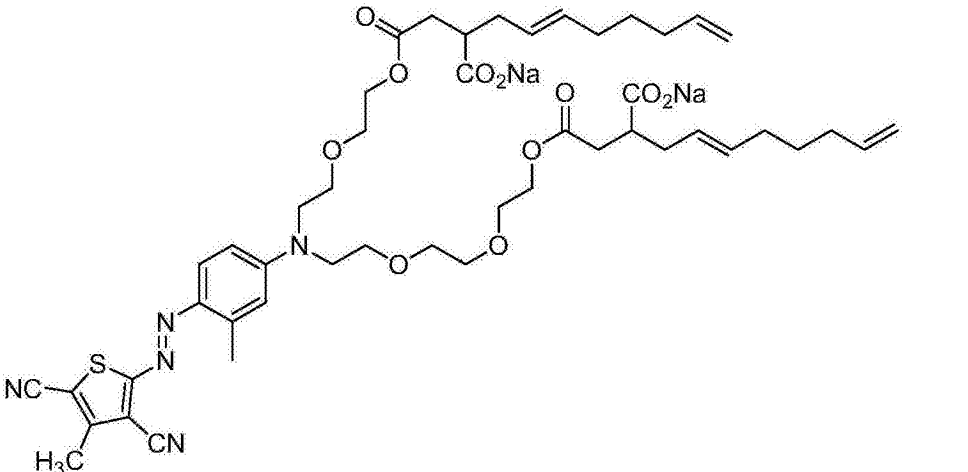
[0099]

编号	式
例子 1	
例子 2	

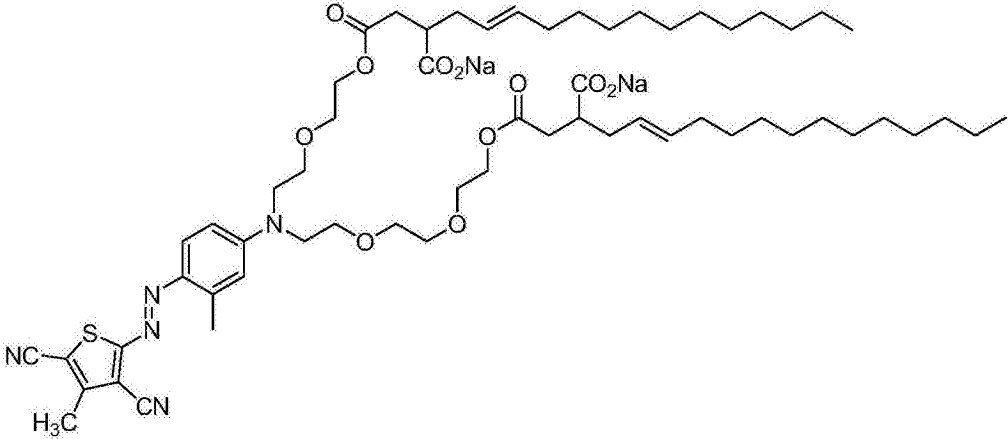
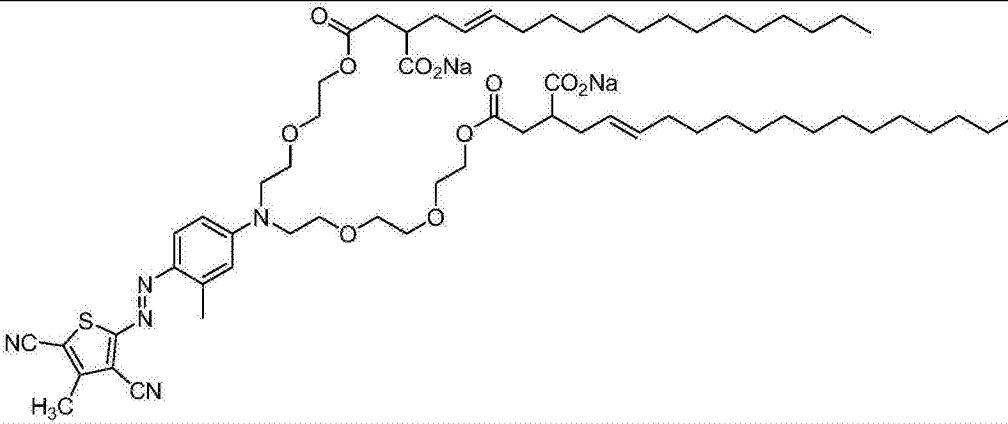
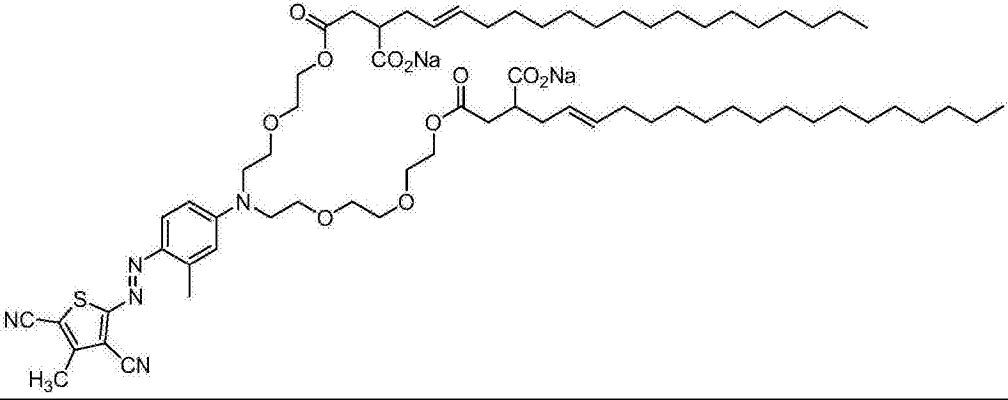
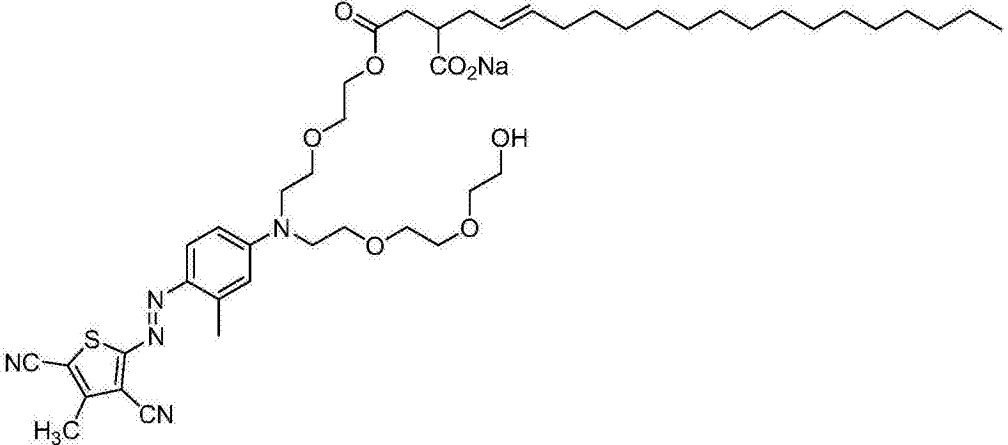
[0100]



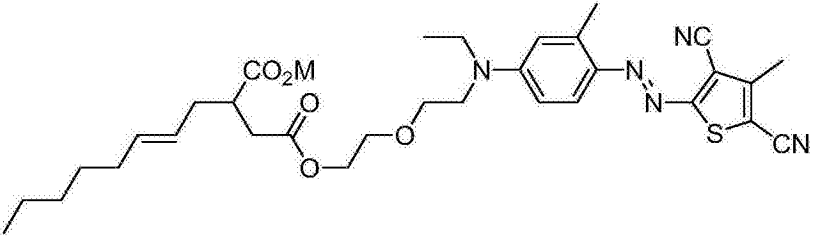
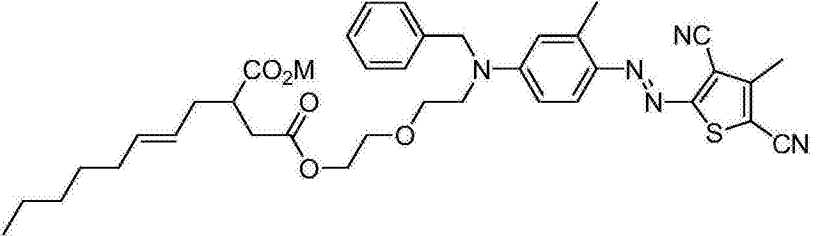
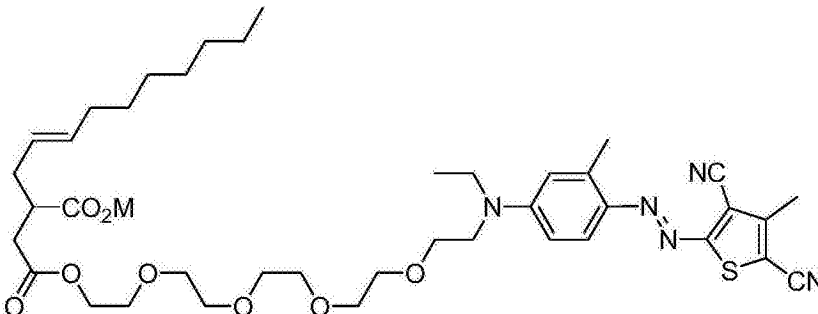
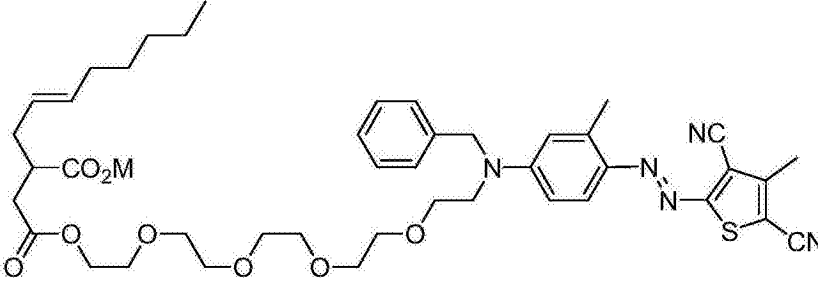
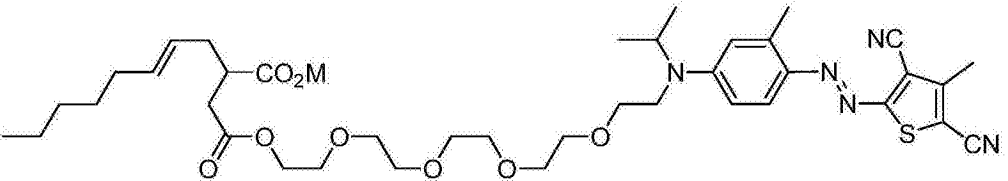
[0101]

例子 6	
例子 7	
例子 8	

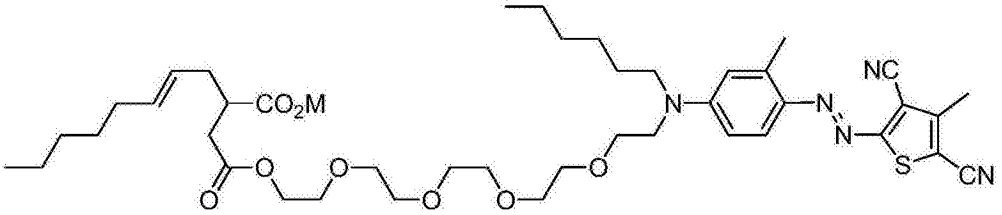
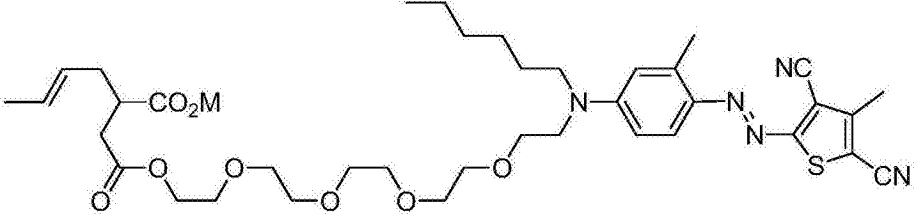
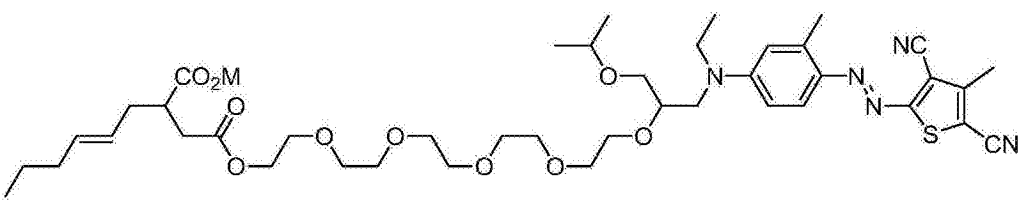
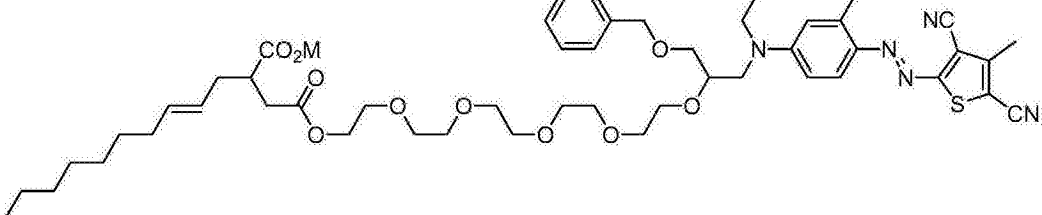
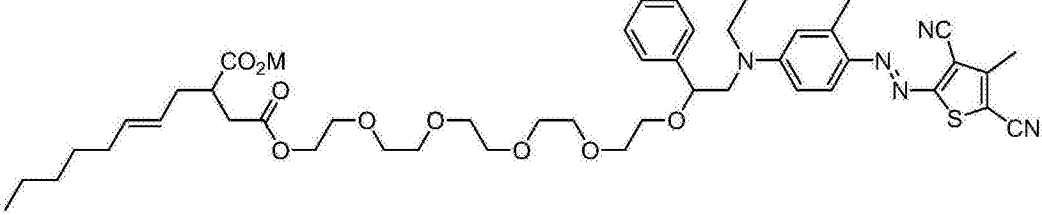
[0102]

例子 12	
例子 13	
例子 14	
例子 15	

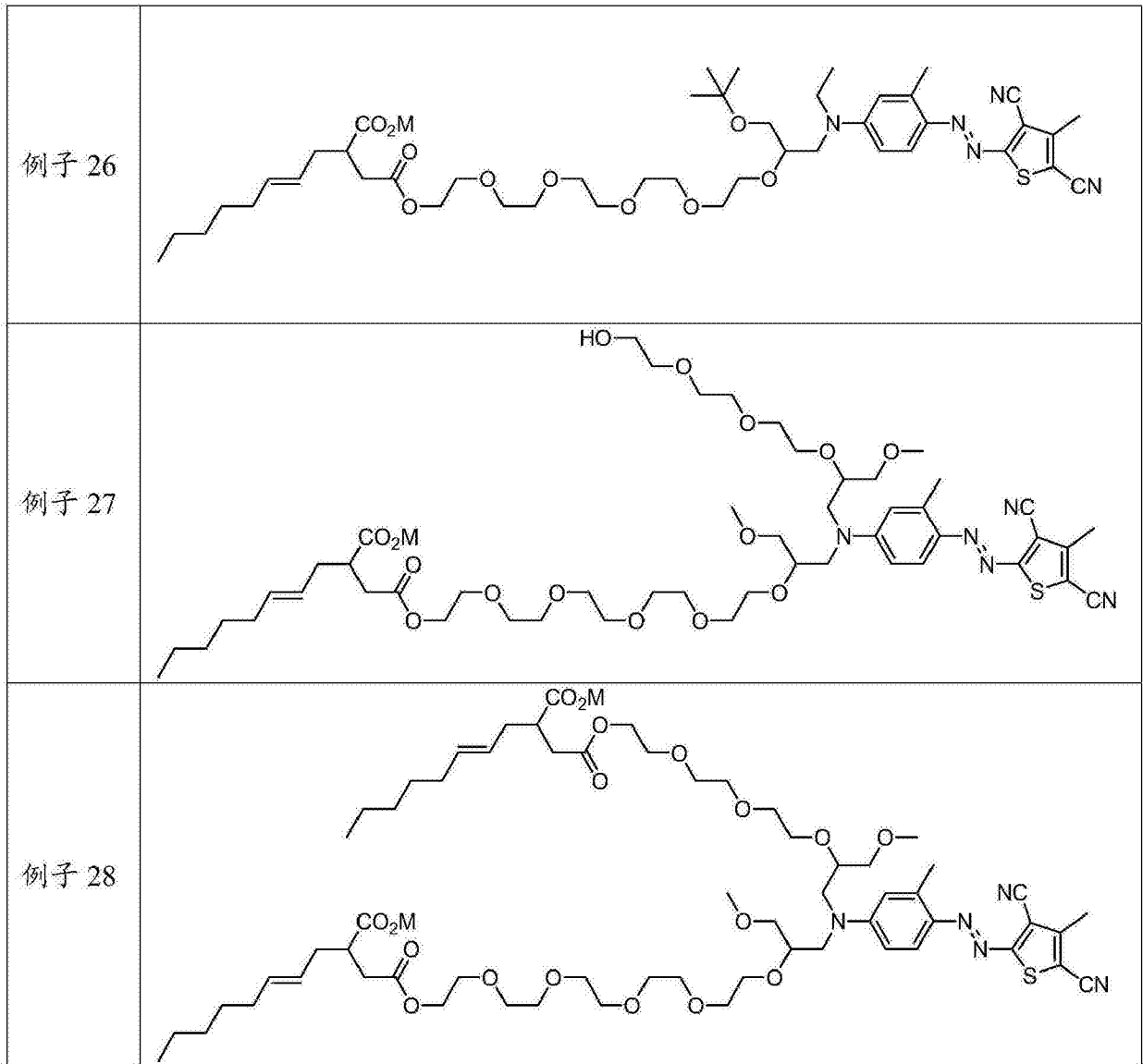
[0104]

例子 16	
例子 17	
例子 18	
例子 19	
例子 20	

[0105]

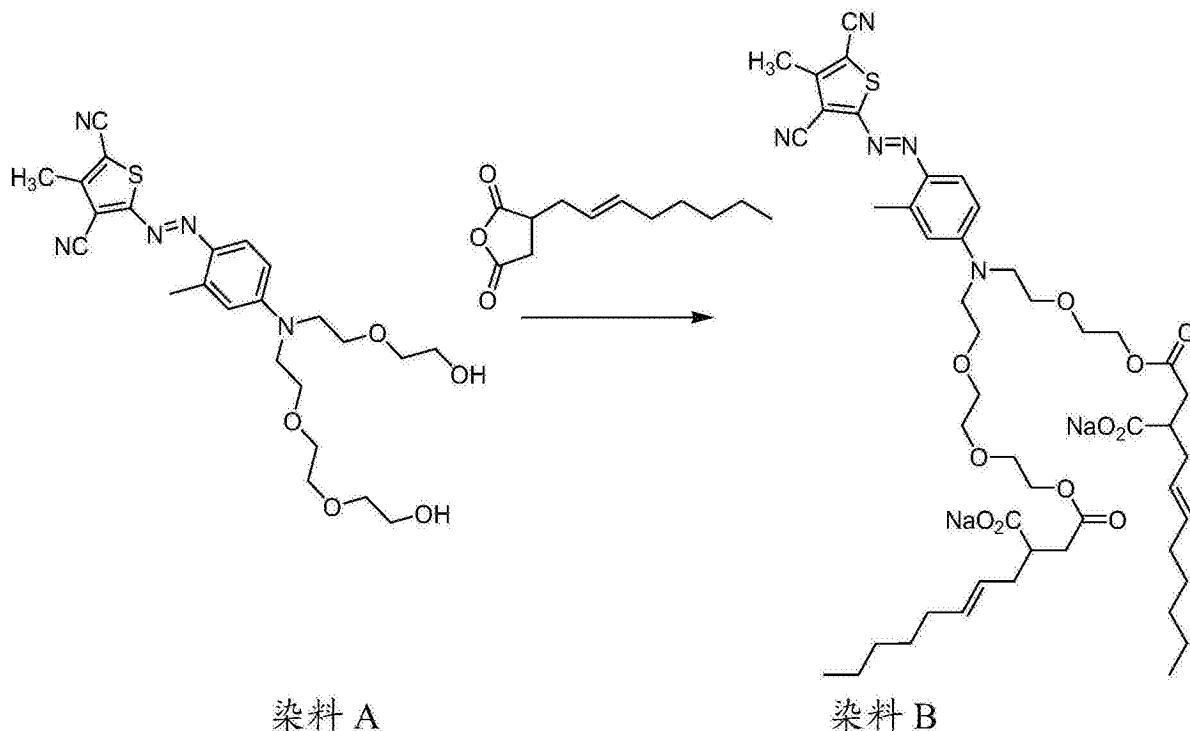
例子 21	
例子 22	
例子 23	
例子 24	
例子 25	

[0106]



[0107] 染料合成

[0108]



[0109] 向 25 份噻吩偶氮聚合物着色剂(根据授予 Kluger 等人的美国专利 4,912,203 中公开的方法合成)中加入 22 份二氢-3-(2-辛烯-1-基)-2,5-呋喃二酮(如授予 Jarvinen 等人的美国专利 5,512,685 的实例 1 中所述制得)。将反应在 85℃ 下加热 12 小时,然后冷却至室温。使用氢氧化钠将混合物的 pH 调节至 7,并且经由旋转蒸发从混合物中去除水。所得反应混合物包含区域异构体的混合物,包括上文所示那些,并且经由 HPLC 测定,基本上定量转化获得。所述反应也可用替代的酸酐或替代的噻吩偶氮聚合物着色剂实施,如 W008/087487 中所述的那些。

[0110] 本发明中适用于形成 Y 部分的尤其优选的替代酸酐包括但不限于以下这些:3-(2-丁烯-1-基)二氢-2,5-呋喃二酮;3-(2-己烯-1-基)二氢-2,5-呋喃二酮;二氢-3-(2-辛烯-1-基)-2,5-呋喃二酮;二氢-3-(2,7-辛二烯-1-基)-2,5-呋喃二酮;二氢-3-(2-壬烯-1-基)-2,5-呋喃二酮;3-(2-癸烯-1-基)二氢-2,5-呋喃二酮;3-(2E)-2-十二烯-1-基二氢-2,5-呋喃二酮;二氢-3-(2-十四烯-1-基)-2,5-呋喃二酮;3-(2-十六烯-1-基)二氢-2,5-呋喃二酮;和二氢-3-(2-十八烯-1-基)-2,5-呋喃二酮。

[0111] 此类适宜的酸酐可得自以下中的一个或多个:Sigma-Aldrich, St. Louis, MO63178;City Chemical LLC, West Haven, CT,06516;Ryan Scientific, Inc., Mt. Pleasant, SC29465;TCI America, Portland, OR97203;Aurora Fine Chemicals LLC, San Diego, CA92126;Accel Pharmtech, LLC, East Brunswick, NJ08816;ABI Chem, Munich, Germany;BOC Sciences, Shirley, NY11967;ChemSampCo, Inc., Dallas, TX75220;和 Reagent World, Inc., Ontario, CA91761

[0112] 适用于本发明的缩水甘油醚包括但不限于以下这些:2-(甲氧基甲基)-环氧乙烷;2-(乙氧基甲基)-环氧乙烷;2-(丙氧基甲基)-环氧乙烷;2-[(1-甲基乙氧基)甲基]-环氧乙烷;2-(丁氧基甲基)-环氧乙烷;2-[(1-甲基乙氧基)甲基]-环氧乙烷;

2-[(2-甲基乙氧基)甲基]-环氧乙烷;2-[(1,1-二甲基乙氧基)甲基]-环氧乙烷;2-(己氧基甲基)-环氧乙烷;2-(辛氧基甲基)-环氧乙烷;2-(癸氧基甲基)-环氧乙烷;2-(十二烷氧基甲基)-环氧乙烷;2-(十四烷氧基甲基)-环氧乙烷;2-(十六烷氧基甲基)-环氧乙烷;2-(苯氧基甲基)-环氧乙烷;2-[(苯基甲氧基)甲基]-环氧乙烷;2-[(苯基乙氧基)甲基]-环氧乙烷;2-[(1-萘氧基)甲基]-环氧乙烷;和2-[(2-萘氧基)甲基]-环氧乙烷。

[0113] 此类适宜的缩水甘油醚可得自以下供应商中的一个或多个:VWR International, LLC, Radnor, PA, 19087;TCI America, Portland, OR, 97203;3B Scientific Corporation, Libertyville, IL, 60048;City Chemical LLC, West Haven, CT, 06516;Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, 63178;

[0114] Ryan Scientific, Inc., Mt. Pleasant, SC, 29465;ABI Chem, Munich, 58356, Germany;BOC Sciences, Shirley, NY, 11967;和Toronto Research Chemicals Inc., North York, ON, M3J2J8, Canada。

[0115] 衣物洗涤护理助剂材料

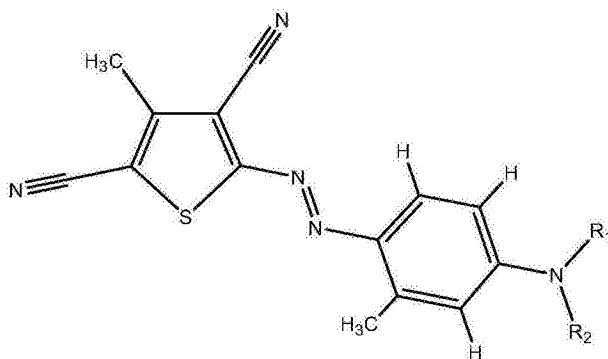
[0116] 适宜的助剂可例如有助于或增强清洁性能,通过例如软化或清新处理待清洁的基底,或在使用香料、着色剂、非织物调整色光染料等情况下改善组合物的美观性。适宜的助剂材料包括但不限于:表面活性剂、助洗剂、螯合剂、染料转移抑制剂、分散剂、附加的酶和酶稳定剂、催化物质、漂白活化剂、过氧化氢、过氧化氢源、预成形的过酸、聚合物分散剂、粘土污垢去除/抗再沉淀剂、增白剂、抑泡剂、染料、调色染料、香料、香料递送体系、结构弹性化剂、织物软化剂、载体、水溶助长剂、加工助剂、溶剂、附加的染料和/或颜料,其中一些更详细地论述于下文中。除了以下公开内容外,上述其它助剂的适宜例子和用量还存在于美国专利 5,576,282、6,306,812B1 和 6,326,348B1 中,所述文献以引用方式并入本文。

[0117] 附加的织物调色剂。虽然除了噻吩偶氮染料以外,不优选掺入附加的织物调整色光染料,但是所述组合物可包含一种或多种附加的织物调色剂。适宜的织物调色剂包括染料、染料-粘土缀合物、和颜料。适宜的染料包括与合成纺织品如聚酯和/或尼龙相比,更多沉积在棉制纺织品上的那些。还适宜的染料包括与棉制品相比,更多沉积在合成纤维如聚酯和/或尼龙上的那些。适宜的染料包括小分子染料和聚合物染料。适宜的小分子染料包括选自以下的小分子染料:属于直接蓝、直接红、直接紫、酸性蓝、酸性红、酸性紫、碱性蓝、碱性紫和碱性红颜色索引(C. I.)类别的染料、或它们的混合物。小分子染料的例子包括选自以下的那些:染料索引(Society of Dyers and Colourists, Bradford, UK)编号直接紫 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、选自以下染料索引(Society of Dyers and Colourists, Bradford, UK)编号的小分子染料: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、以及它们的混合物的染料。

[0118] 适宜的聚合物染料包括选自以下的聚合物染料：包含共价键合的色原体的聚合物（染料-聚合物缀合物）和具有共聚合到聚合物主链中的色原体的聚合物、以及它们的混合物，以及选自以下的聚合物染料：以商品名 **Liquitint**[®]（Milliken, Spartanburg, South Carolina, USA）出售的织物-实体着色剂、由至少一种活性染料和一种聚合物形成的染料-聚合物缀合物，所述聚合物选自包含部分的聚合物，所述部分选自羟基部分、伯胺部分、仲胺部分、硫醇部分、以及它们的混合。在另一方面，适宜的聚合物染料包括选自以下的聚合物染料：**Liquitint**[®]（Milliken, Spartanburg, South Carolina, USA）Violet CT、与活性蓝共轭的羟甲基纤维素（CMC）、活性紫或活性红染料如与 C. I. 活性蓝 19 共轭的 CMC，由 Megazyme, Wicklow, Ireland 以产品名 AZO-CM-CELLULOSE，产品代码 S-ACMC 出售、烷氧基化三苯甲烷聚合着色剂、烷氧基化噻吩聚合着色剂以及它们的混合物。优选的附加调色染料包括存在于 W008/87497A1 中的增白剂。这些增白剂的特征可在于以下结构（IV）：

[0119]



(IV)

[0120] 其中 R_1 和 R_2 可独立地选自：a) $[(CH_2CR'HO)_x(CH_2CR''HO)_yH]$ ，其中 R' 选自 H、 CH_3 、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zH$ 、以及它们的混合；其中 R'' 选自：H、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zH$ 、以及它们的混合；其中 $x+y \leq 5$ ；其中 $y \geq 1$ ；并且其中 $z=0$ 至 5；

[0121] b) R_1 = 烷基、芳基或芳烷基，并且 $R_2 = [(CH_2CR'HO)_x(CH_2CR''HO)_yH]$

[0122] 其中 R' 选自：H、 CH_3 、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zH$ 、以及它们的混合；

[0123] 其中 R'' 选自：H、 $CH_2O(CH_2CH_2O)_zH$ 、以及它们的混合；其中 $x+y \leq 10$ ；其中 $y \geq 1$ ；并且其中 $z=0$ 至 5；

[0124] c) $R_1 = [CH_2CH(OR_3)CH_2OR_4]$ ，并且 $R_2 = [CH_2CH(O R_3)CH_2O R_4]$

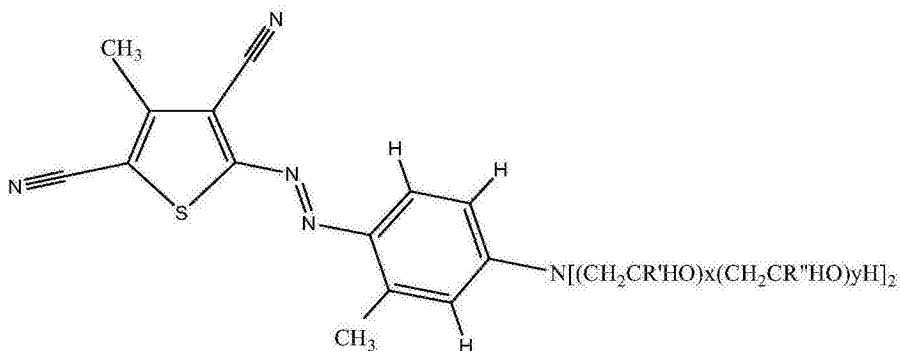
[0125] 其中 R_3 选自：H、 $(CH_2CH_2O)_zH$ 、以及它们的混合；并且其中 $z=0$ 至 10；

[0126] 其中 R_4 选自： (C_1-C_{16}) 烷基、芳基以及它们的混合；并且

[0127] d) 其中 R_1 和 R_2 可独立地选自氧化苯乙烯、缩水甘油基甲基醚、异丁基缩水甘油基醚、异丙基缩水甘油基醚、叔丁基缩水甘油基醚、2-乙基己基缩水甘油基醚和缩水甘油基十六烷基醚的氨基加成产物，接着加成 1 至 10 个烯化氧单元。

[0128] 可掺入到本发明组合物中的优选的附加织物调色剂的特征可在于以下结构（IV）：

[0129]

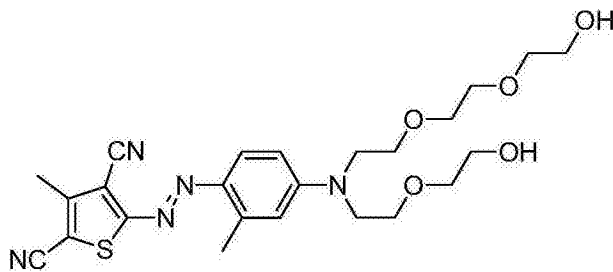


(IV)

[0130] 其中 R' 选自 :H、CH₃、CH₂O(CH₂CH₂O)_zH、以及它们的混合 ; 其中 R'' 选自 :H、CH₂O(CH₂CH₂O)_zH、以及它们的混合 ; 其中 x+y ≤ 5 ; 其中 y ≥ 1 ; 并且其中 z=0 至 5。

[0131] 还优选的附加调色染料特征可在于以下结构 (V) :

[0132]



(V)

[0133] 该染料通常为每分子具有平均 3-10 个 EO 基团, 优选 5 个 EO 基团的化合物的混合物。

[0134] 其它附加调整色光染料是描述于 USPN200834511A1 (Unilever) 中的那些。优选的试剂为“溶剂紫 13”。

[0135] 适宜的染料粘土缀合物选自包含以下各项的组 : 包含至少一种阳离子 / 碱性染料和绿土粘土、以及它们的混合物。在另一方面, 适宜的染料粘土缀合物选自 : 一种阳离子 / 碱性染料, 它选自 C. I. 碱性黄 1 至 108、C. I. 碱性橙 1 至 69、C. I. 碱性红 1 至 118、C. I. 碱性紫 1 至 51、C. I. 碱性蓝 1 至 164、C. I. 碱性绿 1 至 14、C. I. 碱性褐 1 至 23、CI 碱性黑 1 至 11, 以及一种粘土, 它选自蒙脱石粘土、锂蒙脱石粘土、滑石粉粘土、以及它们的混合物。在另一方面, 适宜的染料粘土缀合物选自 : 蒙脱石碱性蓝 B7C. I. 42595 缀合物, 蒙脱石碱性蓝 B9C. I. 52015 缀合物, 蒙脱石碱性紫 V3C. I. 42555 缀合物, 蒙脱石碱性绿 G1C. I. 42040 缀合物, 蒙脱石碱性红 R1C. I. 45160 缀合物, 蒙脱石 C. I. 碱性黑 2 缀合物、锂蒙脱石碱性蓝 B7C. I. 42595 缀合物, 锂蒙脱石碱性蓝 B9C. I. 52015 缀合物, 锂蒙脱石碱性紫 V3C. I. 42555 缀合物, 锂蒙脱石碱性绿 G1C. I. 42040 缀合物, 锂蒙脱石碱性红 R1C. I. 45160 缀合物, 锂蒙脱石 C. I. 碱性黑 2 缀合物, 皂碱性蓝 B7C. I. 42595 缀合物, 皂碱性蓝 B9C. I. 52015 缀合物, 皂碱性紫 V3C. I. 42555 缀合物, 皂碱性绿 G1C. I. 42040 缀合物, 皂碱性红 R1C. I. 45160 缀合物, 滑石 C. I. 碱性黑 2 缀合物, 以及它们的混合物。

[0136] 适宜的颜料包括选自以下颜料 : 黄烷士酮、蒽蒽醌、包含 1 至 4 个氯原子的氯化蒽蒽醌、皮蒽酮、二氯皮蒽酮、单溴二氯皮蒽酮、二溴二氯皮蒽酮、四溴皮蒽酮、二萘嵌

苯-3, 4, 9, 10-四羧酸二酰亚胺酯, 其中所述酰亚胺基团可为未取代的或者被 C_1-C_3 烷基或苯基或杂环基取代, 并且其中苯基和杂环基可另外带有不提供水中溶解度的取代基、吡啶嘧啶羧酸酰胺、葱酮紫、异葱酮紫、二噻颜料、每个分子可包含最多 2 个氯原子的铜酞菁、多氯铜酞菁或每个分子包含最多 14 个溴原子的多溴铜酞菁、以及它们的混合物。尤其优选颜料蓝 15 至 20, 尤其是颜料蓝 15 和 / 或 16。其它适宜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)、以及它们的混合物。适宜的调色剂更详细地描述于 US7, 208, 459B2 中。

[0137] 包封物。所述组合物可包含胶囊包封。在一个方面, 包封物包含核心, 具有内表面和外表面的外壳, 所述外壳包封所述芯。所述芯可包含任何衣物洗涤护理助剂, 然而所述芯可通常包含选自以下的材料: 香料; 增白剂; 染料; 驱虫剂; 硅氧烷; 蜡; 风味剂; 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; 感觉物质 (sensate)、以及它们的混合物; 并且所述外壳可包含选自以下的材料: 聚乙烯; 聚酰胺; 聚乙烯醇, 任选包含其它共聚单体; 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含聚脲、聚氨酯、和 / 或聚脲氨酯, 在一个方面所述聚脲可包括聚甲醛脲和 / 或三聚氰胺甲醛树脂; 聚烯烃; 多糖, 在一个方面所述多糖可包括藻酸盐和 / 或脱乙酰壳多糖; 胶质; 紫胶; 环氧树脂; 乙烯基聚合物; 水不溶性无机物; 硅氧烷; 以及它们的混合物。优选的包封物包含香料。优选的包封物包括壳, 所述壳可包含三聚氰胺甲醛和 / 或交联的三聚氰胺甲醛。优选的包封物包含芯材料和外壳, 公开了至少部分包围所述芯材料的所述外壳。至少 75%、85% 或甚至 90% 的所述包封物可具有 0.2MPa 至 10MPa 的破裂强度, 以及以初始包封的总有益剂计 0% 至 20%, 或甚至小于 10% 或 5% 的有益剂渗漏。优选以下那些: 其中至少 75%、85% 或甚至 90% 的所述包封物可具有 (i) 1 微米至 80 微米, 5 微米至 60 微米, 10 微米至 50 微米, 或甚至 15 微米至 40 微米的粒度, 和 / 或 (ii) 至少 75%、85% 或甚至 90% 的所述包封物可具有 30nm 至 250nm, 80nm 至 180nm, 或甚至 100nm 至 160nm 的颗粒壁厚。甲醛清除剂可与包封物一起用于例如胶囊浆液中, 和 / 或在包封物加入到组合物中之前、期间或之后加入到此类组合物中。适宜的胶囊能够按照 USPA2008/0305982A1 和 / 或 USPA2009/0247449A1 的教导制得。作为另外一种选择, 适宜的胶囊可购自 Appleton, Wisconsin USA 的 Appleton Papers Inc.。

[0138] 在一个优选的方面, 优选除了包封物以外, 所述组合物还可包含沉积助剂。优选的沉积助剂选自阳离子和非离子聚合物。适宜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、刺槐豆胶、甘露聚糖、木葡聚糖、罗望子胶、聚对苯二甲酸乙二醇酯、以及包含甲基丙烯酸二甲氨基乙酯和任选的一种或多种单体的聚合物, 所述单体选自包含丙烯酸和丙烯酰胺的组。

[0139] 香料。本发明优选的组合物包含香料。通常, 所述组合物包含香料, 所述香料包含一种或多种香料原料, 其选自 W008/87497 中所述的那些。然而, 可使用可用于衣物洗涤护理组合物中的任何香料。将香料掺入到本发明组合物中的优选方法是经由包封的香料颗粒, 所述颗粒包含水溶性羟基化合物或三聚氰胺-甲醛或改性的聚乙烯醇。在一个方面, 所述包封物包含 (a) 至少部分水溶性的固体基质, 所述固体基质包含一种或多种水溶性羟基化合物, 优选淀粉; 和 (b) 由所述固体基质包封的香料油。在另一个方面, 所述香料可与聚胺 (优选聚氮丙啶) 预配合, 以形成席夫碱。

[0140] 聚合物。所述组合物可包含一种或多种聚合物。例子为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(乙烯基吡啶-N-氧化物)、聚(乙烯基咪唑)、聚羧酸酯如聚丙烯酸酯、马来酸/丙烯酸共聚物和甲基丙烯酸月桂酯/丙烯酸共聚物。

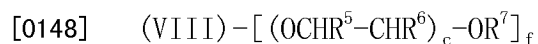
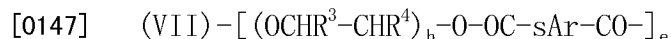
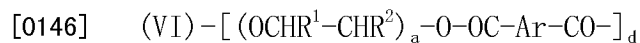
[0141] 所述组合物可包含一种或多种两亲性清洁聚合物,如具有以下通式结构的化合物:二((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n)(CH₃)-N⁺-C_xH_{2x}-N⁺-(CH₃)-二((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n),其中n=20至30,并且x=3至8,或其硫酸化或磺化的变体。在一个方面,将该聚合物硫酸化或磺化,以提供两性离子污垢悬浮聚合物。

[0142] 所述组合物优选包含两亲性烷氧基化油脂清洁聚合物,其具有平衡的亲水和疏水性能,这使得它们从织物和表面去除油脂颗粒。优选的两亲性烷氧基化油脂清洁聚合物包含芯结构和连接到该芯结构的多个烷氧基化物基团。这些可包含烷氧基化聚烯亚胺,优选具有内部聚环氧乙烷嵌段和外部聚环氧丙烷嵌段。通常,可将这些以0.005至10重量%,一般来讲0.5重量%至8重量%的量掺入到本发明的组合物中。

[0143] 烷氧基化聚羧酸酯如由聚丙烯酸酯制得的那些可用于本文中,以提供附加的油脂去除性能。此类物质描述于W091/08281和PCT90/01815中。化学上,这些材料包含聚丙烯酸酯,其每隔7-8个丙烯酸酯单位具有一个乙氧基侧链。侧链为式-(CH₂CH₂O)_m(CH₂)_nCH₃,其中m为2-3并且n为6-12。所述侧链与聚丙烯酸酯“主链”通过酯键连接以提供“梳型聚合物”结构。分子量可变化,但是通常在约2000至约50,000的范围内。此类烷氧基化聚羧酸酯的含量按本文组合物的重量计为约0.05%至约10%。

[0144] 辅助表面活性剂和其它助剂成分的混合物尤其适于和两亲性接枝共聚物一起使用。优选的一种或多种两亲性接枝共聚物包含(i)聚乙二醇主链;和(ii)至少一个侧基部分,所述侧基部分选自聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、以及它们的混合物。优选的两亲性接枝共聚物为由BASF提供的Sokalan HP22。适宜的聚合物包括无规接枝共聚物,优选聚乙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乙酸乙烯酯侧链。所述聚环氧乙烷主链的分子量优选为约6000,并且聚环氧乙烷与聚乙酸乙烯酯的重量比为约40至60,并且每50个环氧乙烷单元具有不超过1个接枝点。通常,可将这些以0.005重量%至10重量%,更通常0.05重量%至8重量%的量掺入到本发明的组合物中。优选地,所述组合物包含一种或多种羧酸酯聚合物,例如马来酸酯/丙烯酸酯无规共聚物或聚丙烯酸酯均聚物。在一个方面,所述羧酸盐聚合物为聚丙烯酸酯均聚物,其具有4,000Da至9,000Da,或6,000Da至9,000Da的分子量。通常,将这些以0.005重量%至10重量%,或0.05重量%至8重量%的量掺入到本发明的组合物中。

[0145] 优选地,所述组合物包含一种或多种去垢性聚合物。例子包括具有由下式(VI)、(VII)或(VIII)中的一个定义的结构去垢性聚合物:



[0149] 其中:

[0150] a、b和c为1至200;

[0151] d、e和f为1至50;

[0152] Ar 为 1, 4- 取代的亚苯基 ;

[0153] sAr 为在 5 位用 SO₃Me 取代的 1, 3- 取代的亚苯基 ;

[0154] Me 为 Li、K、Mg/2、Ca/2、Al/3、铵、一烷基铵、二烷基铵、三烷基铵或四烷基铵, 其中烷基为 C₁-C₁₈烷基或 C₂-C₁₀羟烷基、或它们的混合物 ;

[0155] R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和 R⁶独立地选自 H 或 C₁-C₁₈正烷基或异烷基 ; 并且

[0156] R⁷为直链或支化的 C₁-C₁₈烷基, 或直链或支化的 C₂-C₃₀烯基, 或具有 5 个至 9 个碳原子的环烷基, 或 C₈-C₃₀芳基, 或 C₆-C₃₀芳烷基。

[0157] 适宜的去垢性聚合物为聚酯去垢性聚合物如 Repel-o-tex 聚合物, 包括由 Rhodia 提供的 Repel-o-tex SF, SF-2 和 SRP6。其它适宜的去垢性聚合物包括 Texcare 聚合物, 包括由 Clariant 提供的 Texcare SRA100, SRA300, SRN100, SRN170, SRN240, SRN300 和 SRN325。其它适宜的去垢性聚合物为 Marloquest 聚合物, 如 Sasol 提供的 Marloquest SL。

[0158] 优选地, 所述组合物包含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包含以下各项的组: 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、以及它们的混合物。在一个方面, 所述羧甲基纤维素具有 0.5 至 0.9 的羧甲基取代度和 100, 000Da 至 300, 000Da 的分子量。

[0159] 酶。优选地, 所述组合物包含一种或多种酶。优选的酶提供清洁性能和 / 或织物护理有益效果。适宜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、甘露聚糖酶、果胶裂解酶、角蛋白酶、还原酶、氧化酶、酚氧化酶、脂氧合酶、木素酶、支化淀粉酶、鞣酸酶、戊聚糖酶、麦拉宁酶、β-葡聚糖酶、阿拉伯糖酶、透明质酸酶、软骨素酶、漆酶和淀粉酶、或它们的混合物。典型的组合是可包含例如与淀粉酶结合的蛋白酶和脂肪酶的酶组合。当存在于组合物中时, 前述附加酶的含量按所述组合物的重量计为约 0.00001% 至约 2%, 约 0.0001% 至约 1%, 或甚至约 0.001% 至约 0.5% 的酶蛋白。

[0160] 蛋白酶。优选地, 所述组合物包含一种或多种蛋白酶。适宜的蛋白酶包括金属蛋白酶和丝氨酸蛋白酶, 包括中性或碱性微生物丝氨酸蛋白酶, 如枯草杆菌蛋白酶 (EC3. 4. 21. 62)。适用的蛋白酶包括动物、植物或微生物起源的那些蛋白酶。在一个方面, 此类适宜的蛋白酶可源自微生物。适宜的蛋白酶包括化学或基因修饰的上述适宜蛋白酶的突变体。在一个方面, 适宜的蛋白酶可为丝氨酸蛋白酶, 如碱性微生物蛋白酶和 / 或胰蛋白酶型蛋白酶。适宜的中性或碱性蛋白酶的例子包括:

[0161] (a) 枯草杆菌蛋白酶 (EC3. 4. 21. 62), 包括来源于芽孢杆菌属 (*Bacillus*) 的那些, 如 US6, 312, 936B1、US5, 679, 630、US4, 760, 025、US7, 262, 042 和 W009/021867 中所述的迟缓芽孢杆菌 (*Bacillus lentus*)、嗜碱芽孢杆菌 (*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*)。

[0162] (b) 胰蛋白酶型或胰凝乳蛋白酶型蛋白酶, 如胰蛋白酶 (例如源自猪或牛), 包括 W089/06270 中所述的镰孢属 (*Fusarium*) 蛋白酶, 以及 W005/052161 和 W005/052146 中所述的来源于纤维单胞菌属 (*Cellulomonas*) 的胰凝乳蛋白酶。

[0163] (c) 金属蛋白酶, 包括 W007/044993A2 中所述的来源于解淀粉芽孢杆菌 (*Bacillus*

amyloliquefaciens)的那些。

[0164] 优选的蛋白酶包括来源于吉氏芽孢杆菌(*Bacillus gibsonii*)或迟缓芽孢杆菌的那些。

[0165] 适宜的可商购获得的蛋白酶包括以商品名 **Alcalase[®]**、**Savinase[®]**、**Primase[®]**、**Durazym[®]**、**Polarzyme[®]**、**Kannase[®]**、**Liquanase[®]**、**Liquanase Ultra[®]**、**Savinase Ultra[®]**、**Ovozyme[®]**、**Neutrase[®]**、**Everlase[®]** 和 **Esperase[®]** 由 Novozymes A/S (Denmark) 出售的那些,以商品名 **Maxatase[®]**、**Maxacal[®]**、**Maxapem[®]**、**Properase[®]**、**Purafect[®]**、**Purafect Prime[®]**、**Purafect Ox[®]**、**FN3[®]**、**FN4[®]**、**Excellase[®]** 和 **Purafect OXP[®]** 由 Genencor International 出售的那些,以商品名 **Opticlean[®]** 和 **Optimase[®]** 由 Solvay Enzymes 出售的那些,得自 Henkel/Kemira 的那些即 BLAP (序列示于 US5, 352, 604 图 29 中,具有以下突变 S99D+S101R+S103A+V104I+G159S, 下文称为 BLAP)、BLAP R (具有 S3T+V4I+V199M+V205I+L217D 的 BLAP)、BLAP X (具有 S3T+V4I+V205I 的 BLAP)和 BLAP F49(具有 S3T+V4I+A194P+V199M+V205I+L217D 的 BLAP)-均得自 Henkel/Kemira ;和得自 Kao 的 KAP (具有突变 A230V+S256G+S259N 的嗜碱芽孢杆菌枯草杆菌蛋白酶(*Bacillus alkalophilus subtilisin*))。

[0166] 淀粉酶。优选地,所述组合物可包含淀粉酶。适宜的 α -淀粉酶包括源自细菌或真菌的淀粉酶。包括化学或基因修饰的突变体(变体)。优选的碱性 α -淀粉酶来源于芽孢杆菌属菌株,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*)、或其它芽孢杆菌属如芽孢杆菌属 NCIB12289、NCIB12512、NCIB12513、DSM9375 (USP7, 153, 818)、DSM12368、DSMZ no. 12649、KSM AP1378 (W097/00324)、KSM K36 或 KSM K38 (EP1, 022, 334)。优选的淀粉酶包括:

[0167] (a) W094/02597、W094/18314、W096/23874 和 W097/43424 中所述的变体,尤其是相对于 W096/23874 中 SEQ ID No. 2 所列的酶,在以下一个或多个位置具有取代基的变体:15, 23, 105, 106, 124, 128, 133, 154, 156, 181, 188, 190, 197, 202, 208, 209, 243, 264, 304, 305, 391, 408 和 444。

[0168] (b) 描述于 USP5, 856, 164 以及 W099/23211、W096/23873、W000/60060 和 W006/002643 中的变体,尤其是相对于 W006/002643 中如 SEQ ID No. 12 所列的 AA560 酶,在以下位置具有一个或多个取代基的变体: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, 优选地还包含 D183* 和 G184* 缺失的变体。

[0169] (c) 与 W006/002643 中的 SEQ ID No. 4 表现出至少 90% 同一性的变体,来自芽孢杆菌属 SP722 的野生型酶,尤其是在 183 和 184 位具有缺失的变体,以及 W000/60060 中描述的变体,所述文献以引用方式并入本文。

[0170] (d) 变体表现出与来自芽孢杆菌属 707 (*Bacillus*) 的野生型酶(US6, 093, 562 中

的 SEQ ID NO :7),尤其是包含一个或多个以下突变 :M202, M208, S255, R172 和 / 或 M261 的那些,至少 95% 的同一性。优选地,所述淀粉酶包含 M202L, M202V, M202S, M202T, M202I, M202Q, M202W, S255N 和 / 或 R172Q 中的一个或多个。尤其优选的是包含 M202L 或 M202T 突变的那些。

[0171] (e)W009/149130 中所述的变体,优选与 W009/149130 中的 SEQ ID No :1 或 SEQ ID No :2 表现出至少 90% 同一性的那些,来自嗜热脂肪土芽孢杆菌或其截短类型的野生型酶。

[0172] 适宜的可商购获得的 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[®] AT9000BiozymBiotech Trading GmbH Wehlistrasse27b A-1200Wien Austria、

RAPIDASE[®]、PURASTAR[®]、ENZYSIZE[®]、OPTISIZE HT PLUS[®]、POWERASE[®] 和 PURASTAR OXAM[®] (Genencor International Inc., Palo Alto, California) 和 KAM[®] (Kao, 14-10Nihonbashi Kayabacho, 1-chome, Chuo-ku Tokyo103-8210, Japan)。在一个方面,适宜的淀粉酶包括 NATALASE[®]、STAINZYME[®]和 STAINZYME PLUS[®]以及它们的混合物。

[0173] 脂肪酶。优选地,本发明包含一种或多种脂肪酶,包括“第一循环脂肪酶”,如美国专利 6,939,702B1 和 US PA2009/0217464 中所述的那些。优选的脂肪酶为第一洗涤脂肪酶。在本发明的一个实施例中,所述组合物包含第一洗涤脂肪酶。第一洗涤脂肪酶包括为具有氨基酸序列的多肽的脂肪酶,其:(a) 具有与所述衍生自高温毛壳霉菌株 DSM4109 的野生型脂肪酶至少 90% 的同一性。(b) 与所述野生型脂肪酶相比,包括在所述三维结构表面距 E1 或 Q24915A 之内电中性或带负电的氨基酸被带正电的氨基酸所取代;和(c) 在所述 C-末端包含附加肽段;和/或(d) 在所述 N-末端包含附加肽段和/或(e) 满足以下限制:i) 在所述野生型脂肪酶的 E210 位点包含带负电的氨基酸;ii) 在对应于所述野生型脂肪酶的 90-101 位的区域含有带负电的氨基酸;以及 iii) 在对应于所述野生型脂肪酶 N94 的位点包含电中性或带负电的氨基酸,和/或在对应于所述野生型脂肪酶 90-101 位点的区域具有负或中性净电荷。优选得自包含一个或多个 T231R 和 N233R 突变的疏棉状嗜热丝孢菌的野生型脂肪酶的变体。野生型序列是 Swissprot 登录号为 Swiss-Prot059952(来源于疏棉状嗜热丝孢菌(柔毛腐质霉属))的 269 种氨基酸(氨基酸 23-291)。优选的脂肪酶将包括以商品名 Lipex[®]和 Lipolex[®]以及 Lipoclean[®]出售的那些。

[0174] 内葡聚糖酶。其它优选的酶包括微生物来源的内葡聚糖酶,具有内切- β -1,4-葡聚糖酶活性(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 中氨基酸序列 SEQ ID No :2 至少 90%、94%、97% 和甚至 99% 同一性的序列),以及它们的混合物。适宜的内切葡聚糖酶以商品名 Celluclean[®]和 Whitezyme[®]

(Novozymes A/S (Bagsvaerd, Denmark)) 出售。

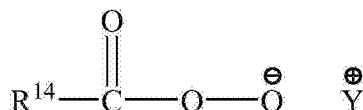
[0175] 果胶裂解酶。其它优选的酶包括以商品名 Pectawash[®]、Pectaway[®]、Xpect[®] 出售的果胶酸裂合酶和以商品名 Mannaway[®] 出售的甘露聚糖酶(均得自 Novozymes A/S (Bagsvaerd, Denmark)), 和以商品名 Purabrite[®] 出售的甘露聚糖酶(Genencor International Inc. (Palo Alto, California))。

[0176] 漂白剂。所述组合物可优选包含一种或多种漂白剂。不同于漂白催化剂的适宜漂白剂包括光漂白剂、漂白活化剂、过氧化氢、过氧化氢源、预成形过酸以及它们的混合物。一般来讲,当使用漂白剂时,本发明的组合物可包含按主题组合物的重量计约 0.1% 至约 50%, 或甚至约 0.1% 至约 25% 的漂白剂或漂白剂混合物。适宜的漂白剂的例子包括:

[0177] (1) 光漂白剂,例如磺化酞菁锌、磺化酞菁铝、氧杂蒽染料以及它们的混合物;

[0178] (2) 预成形过酸:适宜的预成形过酸包括但不限于选自以下的化合物:预成形过氧酸或其盐,通常为过羧酸及其盐、过碳酸及其盐、过亚胺酸及其盐、过一硫酸及其盐(例如 Oxone[®])、以及它们的混合物。适宜的例子包括过氧羧酸或其盐,或过氧磺酸或其盐。适用于本文的典型过氧羧酸盐具有符合以下化学式的化学结构:

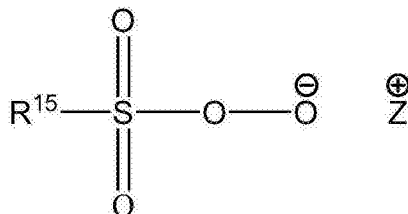
[0179]



[0180] 其中:R¹⁴选自烷基、芳烷基、环烷基、芳基、或杂环基;R¹⁴基团可以是直链或支化的,取代或未取代的;当过酸为疏水性时,具有 6 至 14 个碳原子,或 8 至 12 个碳原子,并且当过酸为亲水性时,具有小于 6 个碳原子,或甚至小于 4 个碳原子,并且 Y 为获得电中性的任何适宜的抗衡离子,Y 优选选自氢、钠或钾。R¹⁴优选为直链或支化的、取代或未取代的 C₆₋₉ 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、它们的任何一种盐,或它们的任何组合。尤其优选的过氧酸为苯二甲酰亚氨基过氧链烷酸,具体地是 ε-苯二甲酰亚氨基过氧己酸(PAP)。优选地,所述过氧酸或其盐具有在 30°C 至 60°C 范围内的熔点。

[0181] 预成形的过氧酸或其盐也可以为过氧磺酸或其盐,通常具有符合以下化学式的化学结构:

[0182]



[0183] 其中:R¹⁵选自烷基、芳烷基、环烷基、芳基或杂环基;R¹⁵基团可以是直链或支化的,取代或未取代的;并且 Z 为获得电中性的任何适宜的抗衡离子,Z 优选选自氢、钠或钾。优选地 R¹⁵为直链或支化的、取代或未取代的 C₄₋₁₄, 优选 C₆₋₁₄ 烷基。优选地,此类漂白剂组分在本发明组合物中的含量可为 0.01 至 50%, 最优选 0.1% 至 20%。

[0184] (3) 过氧化氢源,例如无机过氢化合物盐,包括以下碱金属盐如钠盐:过硼酸盐(通常为一水合物或四水合物)、过碳酸盐、过硫酸盐、过磷酸盐、过硅酸盐以及它们的混合物。在本发明的一个方面,无机过氢化合物盐选自过硼酸钠盐、过碳酸钠盐以及它们的混合物。当被使用时,无机过氧化氢化合物盐通常以占总的织物和家居护理产品 0.05 重量%至 40 重量%、或 1 重量%至 30 重量%的量存在,并且通常以可以是被包被的结晶的盐形式被掺入此类织物和家居护理产品中。适宜的涂层包含:无机盐如碱金属硅酸盐、碳酸盐或硼酸盐或它们的混合物,或有机物如水溶性或可分散聚合物、蜡、油或脂肪皂;和

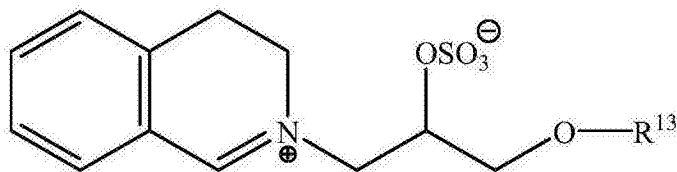
[0185] (4) 具有 R-(C=O)-L 结构的漂白活化剂,其中 R 为烷基,任选支化烷基,当漂白活化剂为疏水性的时,其具有 6 至 14 个碳原子或 8 至 12 个碳原子,而当漂白活化剂为亲水性的时,其具有小于 6 个碳原子或甚至小于 4 个碳原子;并且 L 为离去基团。适宜的离去基团的例子为苯甲酸及其衍生物,尤其是苯磺酸盐。适宜的漂白活化剂包括十二烷酰基氧基苯磺酸盐、癸酰基氧基苯磺酸盐、癸酰基氧基苯甲酸及其盐、3,5,5-三甲基己酰基氧基苯磺酸盐、四乙酰乙二胺(TAED)和壬酰基氧基苯磺酸盐(NOBS)。适宜的漂白活化剂还公开于 W098/17767 中。虽然可采用任何适宜的漂白活化剂,但是在本发明的一个方面中,本主题组合物可包含 NOBS、TAED、或它们的混合物。

[0186] (5) 漂白催化剂。本发明的组合物还可包含一种或多种能够接纳来自过氧酸和/或其盐的氧原子,并且将所述氧原子传递至可氧化基质的漂白催化剂。适用的漂白催化剂包括但不限于:亚胺盐阳离子和聚离子;亚胺盐两性离子;改性的胺;改性的氧化胺;N-磺酰基亚胺;N-膦酰亚胺;N-酰基亚胺;噻二唑二氧化物;全氟亚胺;环状糖酮和 α -氨基酮、以及它们的混合物。适宜的 α -氨基酮如例如 W02012/000846A1、W02008/015443A1 和 W02008/014965A1 中所述。适宜的混合物如 USPA2007/0173430A1 中所述。

[0187] 不受理论的束缚,发明人相信,以上述方式调节亲电性和疏水性,能够将漂白剂成分基本上仅递送至更疏水并且包含富电污垢的织物区域上,所述富电污垢包含可见发色团,易被高度亲电的氧化剂漂白。

[0188] 在一个方面,所述漂白催化剂具有对应的以下通式的结构:

[0189]



[0190] 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、异壬基、异癸基、异十三烷基和异十五烷基。

[0191] (6) 所述组合物可优选包含催化金属配合物。一类优选的包含金属的漂白催化剂是包含以下的催化剂体系:具有确定漂白催化活性的过渡金属阳离子,如铜阳离子、铁阳离子、钛阳离子、钕阳离子、钨阳离子、钼阳离子或锰阳离子;具有很低或无漂白催化活性的辅助金属阳离子,如锌阳离子或铝阳离子;以及对于催化和辅助金属阳离子有确定稳定性常数的螯合剂,尤其是乙二胺四乙酸、乙二胺四(亚甲基膦酸)以及它们的水溶性盐。此类催化剂公开于 U. S. 4, 430, 243 中。

[0192] 如果需要,本文组合物可借助锰化合物来催化。上述化合物和用量是本领域熟知

的,并且包括例如公开于 U. S. 5, 576, 282 中的基于锰的催化剂。

[0193] 用于本文的钴漂白催化剂是已知的并且被描述在例如 U. S. 5, 597, 936 ; U. S. 5, 595, 967 中。上述钴催化剂易于通过已知的方法制备,例如美国专利 5, 597, 936 和 5, 595, 967 中所提出的方法。

[0194] 本文的组合物还可适宜地包含配体的过渡金属配合物,所述配体例如 bispidones (W005/042532A1)和 / 或大多环刚性配体(简称为“MRL”)。作为实施项,而不受限制,可调节本文的组合物和方法,使得在含水洗涤介质中提供大约至少一亿分之一的活性 MRL 物质,并且在洗涤液体中将典型地提供为约 0. 005ppm 至约 25ppm,约 0. 05ppm 至约 10ppm,或甚至约 0. 1ppm 至约 5ppm 的 MRL。

[0195] 本发明过渡金属漂白催化剂中适宜的过渡金属包括例如锰、铁和铬。适宜的 MRL 包括 5, 12- 二乙基 -1, 5, 8, 12- 四氮杂双环 [6. 6. 2] 十六烷。

[0196] 通过已知步骤易于制备适宜的过渡金属 MRL,例如在 W000/32601 和 U. S. 6, 225, 464 中所提出的。

[0197] 当存在时,过氧化氢源 / 过酸和 / 或漂白活性剂在所述组合物中的含量一般为以织物和家居护理产品的重量计约 0. 1 重量 % 至约 60 重量 %,约 0. 5 重量 % 至约 40 重量 %,或甚至约 0. 6 重量 % 至约 10 重量 %。一种或多种疏水过酸或其前体可与一种或多种亲水过酸或其前体联合使用。

[0198] 通常,过氧化氢源和漂白活性剂将被一起掺入。可选择过氧化氢源与过酸或漂白活化剂的量,使得可用氧(来自过氧化物源)与过酸的摩尔比为 1:1 至 35:1,或甚至 2:1 至 10:1。

[0199] 表面活性剂。优选地,所述组合物包含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表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、两性表面活性剂、两亲性表面活性剂、两性离子表面活性剂、半极性非离子表面活性剂、以及它们的混合物。优选的组合物包含表面活性剂 / 表面活性剂体系的混合物。优选的表面活性剂体系包含一种或多种阴离子表面活性剂,最优选阴离子表面活性剂与辅助表面活性剂的组合,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包含阴离子和非离子表面活性剂,优选 90:1 至 1:90 的重量比。在一些情况下,优选至少 1:1 的阴离子与非离子表面活性剂的重量比。然而,可优选低于 10:1 的比率。当存在时,总表面活性剂含量按所述主题组合物的重量计优选为 0. 1% 至 60%,1% 至 50%,或甚至 5% 至 40%。

[0200] 优选地,所述组合物包含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。优选的磺酸盐为 C₁₀₋₁₃ 烷基苯磺酸盐。适宜的烷基苯磺酸盐(LAS)可通过磺酸化可商购获得的直链烷基苯(LAB)而获得;适宜的 LAB 包括低级 2- 苯基 LAB,例如以商品名 Isochem[®] 由 Sasol 供应的那些,或以商品名 Petrelab[®] 由 Petresa 供应的那些,其它适宜的 LAB 包括高级 2- 苯基 LAB,例如以商品名 Hyblene[®] 由 Sasol 供应的那些。适宜的阴离子去污表面活性剂是烷基苯磺酸盐,其通过 DETAL 催化方法获得,然而其它合成途径例如 HF 也是适宜的。在一个方面,使用 LAS 的镁盐。

[0201] 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

为 C_{12} 烷基硫酸盐。还优选的烷基硫酸盐为烷基烷氧基化硫酸盐, 优选 C_{8-18} 烷基烷氧基化硫酸盐。优选地, 所述烷氧基化基团为乙氧基化基团。通常, 烷基烷氧基化硫酸盐具有 0.5 至 30 或 20, 或 0.5 至 10 的平均烷氧基化度。尤其优选 C_{8-18} 烷基乙氧基化硫酸盐, 其具有 0.5 至 10, 0.5 至 7, 0.5 至 5, 或甚至 0.5 至 3 的平均乙氧基化度。

[0202] 所述烷基硫酸盐、烷基烷氧基化硫酸盐和烷基苯磺酸盐可为直链或支化的, 取代的或未取代的。当所述表面活性剂是支化的时, 所述表面活性剂优选包含中链支化的硫酸盐或磺酸盐表面活性剂。优选地, 所述支化基团包含 C_{1-4} 烷基, 通常为甲基和 / 或乙基。

[0203] 优选地, 所述组合物包含非离子去污表面活性剂。适宜的非离子表面活性剂选自: C_8-C_{18} 烷基乙氧基化物, 如得自 Shell 的 NEODOL[®] 非离子表面活性剂; C_6-C_{12} 烷基苯酚烷氧基化物, 其中所述烷氧基化物单元可为乙烯氧基单元, 丙烯氧基单元或它们的混合物; $C_{12}-C_{18}$ 醇和 C_6-C_{12} 烷基酚与环氧乙烷 / 环氧丙烷嵌段聚合物的缩合物, 如购自 BASF 的 Pluronic[®]; $C_{14}-C_{22}$ 中链支化的醇; $C_{14}-C_{22}$ 中链支化的烷基烷氧基化物, 通常其具有 1 至 30 的平均烷氧基化度; 烷基多糖, 在一个方面, 烷基多糖苷; 多羟基脂肪酸酰胺; 醚封端的聚(烷氧基化)醇表面活性剂; 以及它们的混合物。

[0204] 适宜的非离子去污表面活性剂包括烷基多糖苷和 / 或烷基烷氧基化醇。

[0205] 在一个方面, 非离子去污表面活性剂包括烷基烷氧基化醇, 在一个方面包含 C_{8-18} 烷基烷氧基化醇, 例如 C_{8-18} 烷基乙氧基化醇, 所述烷基烷氧基化醇可具有 1 至 80, 优选 1 至 50, 最优选 1 至 30, 1 至 20, 或 1 至 10 的平均烷氧基化度。在一个方面, 所述烷基烷氧基化醇可为 C_{8-18} 烷基乙氧基化醇, 其具有 1 至 10, 1 至 7, 更优选 1 至 5 或 3 至 7, 或甚至低于 3 或 2 的平均乙氧基化度。所述烷基烷氧基化醇可以是直链或支化的, 并且是取代的或未取代的。

[0206] 适宜的非离子表面活性剂包括以商品名 Lutensol[®] 得自 BASF 的那些。

[0207] 适宜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、烷基季铵~~鎓~~化合物、烷基三元𬝐化合物、以及它们的混合物。

[0208] 适宜的阳离子去污表面活性剂为具有以下通式的季铵化合物:

[0209] $(R)(R_1)(R_2)(R_3)N^+X$

[0210] 其中, R 为直链或支化的、取代或未取代的 C_{6-18} 烷基或烯基部分, R_1 和 R_2 独立地选自甲基或乙基部分, R_3 是羟基、羟甲基或羟乙基部分, X 是提供电中性的阴离子, 适宜的阴离子包括: 卤化物, 例如氯化物; 硫酸根; 和磺酸根。适宜的阳离子去污表面活性剂为单 C_{6-18} 烷基单羟乙基二甲基氯化铵。高度适宜的阳离子去污表面活性剂是单 $-C_{8-10}$ 烷基单-羟乙基双-甲基季铵氯化物, 单 $-C_{10-12}$ 烷基单-羟乙基双-甲基季铵氯化物和单 $-C_{10}$ 烷基单-羟乙基双-甲基季铵氯化物。

[0211] 适宜的两性 / 两性离子表面活性剂包括胺氧化物和甜菜碱。

[0212] 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辅助性阴离子辅助表面活性剂可以酸形式存在, 并且所述酸形式可被中和以形成适用于本发明洗涤剂组合物中的表面活性剂盐。用于中和的典型试剂包括碱性金属抗衡离子如氢氧化物, 例如氢氧化钠或氢氧化钾。用于中和酸形式的本发明阴离子表面活性剂和助剂阴离子表面活性剂或辅助

表面活性剂的其它优选试剂包括氨、胺或链烷醇胺。优选链烷醇胺。适宜的非限制性例子包括单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、以及本领域已知的其它直链或支化链烷醇胺；例如，高度优选的链烷醇胺包括 2-氨基-1-丙醇、1-氨基丙醇、一异丙醇胺、或 1-氨基-3-丙醇。可部分完成或全部完成胺中和，例如可用钠或钾中和部分阴离子表面活性剂并且可用胺或链烷醇胺中和部分阴离子表面活性剂。

[0213] 助洗剂。优选地，所述组合物包含一种或多种助洗剂或助洗剂体系。当使用助洗剂时，本发明的组合物还通常包含至少 1%，2% 至 60% 的助洗剂。优选所述组合物可包含低含量的磷酸盐和 / 或沸石，例如 1 重量 % 至 10 重量 % 或 5 重量 %。所述组合物可甚至基本上不含强效助洗剂；基本上不含强效助洗剂是指“无有意添加的”沸石和 / 或磷酸盐。典型的沸石助洗剂包括沸石 A、沸石 P 和沸石 MAP。典型的磷酸盐助洗剂是三聚磷酸钠。

[0214] 螯合剂。优选地，所述组合物包含螯合剂和 / 或晶体生长抑制剂。适宜分子包括铜、铁和 / 或锰螯合剂、以及它们的混合物。适宜分子包括氨基羧酸盐、氨基磷酸盐、琥珀酸盐、它们的盐、以及它们的混合物。用于本文的适宜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、乙醇二甘氨酸、乙二胺四(亚甲基膦酸酯)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)(DTPMP)、乙二胺二琥珀酸盐(EDDS)、羟基乙烷二亚甲基膦酸(HEDP)、甲基甘氨酸双乙酸(MGDA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、它们的盐、以及它们的混合物。用于本发明的螯合剂的其它非限制性例子存在于美国专利 7445644、7585376 和 2009/0176684A1 中。其它用于本文的适宜螯合剂是市售的 DEQUEST 系列，以及来自 Monsanto, DuPont, and Nalco, Inc 的螯合剂。

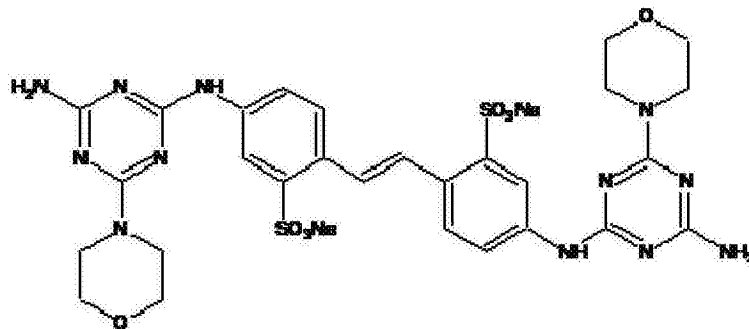
[0215] 染料转移抑制剂(DTI)。所述组合物可包含一种或多种染料转移抑制剂。在本发明的一个实施例中，本发明人已惊奇地发现，除了指定染料以外，还包含聚合物染料转移抑制剂的组合物提供改善的性能。这是令人惊奇的，因为这些聚合物阻止染料沉积。适宜的染料转移抑制剂包括但不限于聚乙烯吡咯烷酮聚合物、聚胺 N-氧化物聚合物、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物、聚乙烯咪唑烷酮和聚乙烯咪唑、或它们的混合物。适宜的例子包括得自 Ashland Aqualon 的 PVP-K15、PVP-K30、ChromaBond S-400、ChromaBond S-403E 和 Chromabond S-100，以及得自 BASF 的 Sokalan HP165、Sokalan HP50、Sokalan HP53、Sokalan HP59、Sokalan[®] HP56K、Sokalan[®] HP66。其它适宜的 DTI 如 W02012/004134 中所述。当存在于受试组合物中时，染料转移抑制剂可以按所述组合物重量计约 0.0001% 至约 10%，约 0.01% 至约 5% 或甚至约 0.1% 至约 3% 的含量存在。

[0216] 荧光增白剂。优选地，所述组合物包含一种或多种荧光增白剂。可用于本发明的商用光学增白剂可分成亚类，它们包括但不限于二苯乙烯、吡啶啉、香豆素、羧酸、次甲基花青、5,5-二氧化硫茚、唑、5-和 6-元环杂环衍生物、以及其它多种试剂。尤其优选的增白剂选自：2-(4-苯乙炔基-3-磺基苯基)-2H-萘酚并[1,2-d]三唑钠、4,4'-双{[(4-苯氨基-6-(N-甲基-N-2-羟乙基)氨基-1,3,5-三嗪-2-基)]氨基}二苯乙烯-2,2'-二磺酸二钠、4,4'-双{[(4-苯氨基-6-吗啉代-1,3,5-三嗪-2-基)]氨基}二苯乙烯-2,2'-二磺酸二钠、和 4,4'-双(2-磺基苯乙炔基)联苯二钠。此类增白剂的其它例子公开于“The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents”(M. Zahradnik, 由

John Wiley&Sons 公布, New York (1982)) 中。用于本组合物的光学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。

[0217] 优选的增白剂具有以下结构：

[0218]

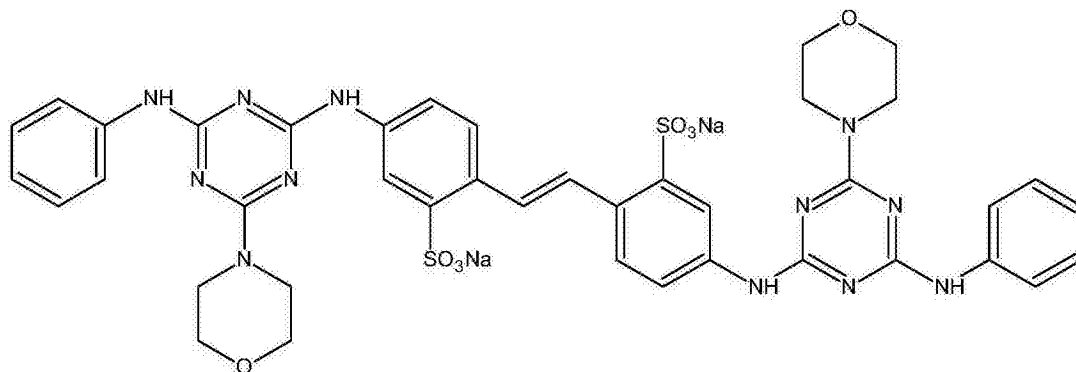


[0219] 适宜的荧光增白剂含量包括约 0.01 重量%、约 0.05 重量%、约 0.1 重量%、或甚至约 0.2 重量% 的较低含量至 0.5 重量% 或甚至 0.75 重量% 的较高含量。

[0220] 在一个方面, 所述增白剂可负载到粘土上以形成颗粒。

[0221] 优选的增白剂完全或主要(通常至少 50 重量%, 至少 75 重量%, 至少 90 重量%, 至少 99 重量%) 为 α -结晶形式。高度优选的增白剂包括 C. I. 荧光增白剂 260, 优选具有以下结构：

[0222]



[0223] 这可能是尤其有用的, 因为它在低于例如 30°C 或 25°C 或甚至 20°C 下易溶于冷水中。

[0224] 优选地, 将增白剂以微粉化颗粒形式掺入到所述组合物中, 其最优选具有 3 至 30 微米, 3 微米至 20 微米, 或 3 至 10 微米的平均原生粒度。

[0225] 所述组合物可包含 β -结晶形式的 C. I. 荧光增白剂 260, 而其重量比为:(i) α -结晶形式的 C. I. 荧光增白剂 260, 比(ii) β -结晶形式的 C. I. 荧光增白剂 260 可为至少 0.1, 或至少 0.6。

[0226] BE680847 涉及制备呈 α -结晶形式的 C. I. 荧光增白剂 260 的方法。

[0227] 硅酸盐。所述组合物还可优选包含硅酸盐, 如硅酸钠或硅酸钾。所述组合物可包含 0 重量% 至小于 10 重量% 的硅酸盐, 至 9 重量%, 或至 8 重量%, 或至 7 重量%, 或至 6 重量%, 或至 5 重量%, 或至 4 重量%, 或至 3 重量%, 或甚至至 2 重量%, 以及优选高于 0 重量%, 或 0.5 重量%, 或甚至 1 重量% 的硅酸盐。适宜的硅酸盐为硅酸钠。

[0228] 分散剂。所述组合物还可优选包含分散剂。适宜的水溶性有机物包括均聚或共聚

酸或其盐,其中多元羧酸包含至少两个相隔不超过两个碳原子的羧基。

[0229] 酶稳定剂。所述组合物可优选包含酶稳定剂。由于例如最终的织物和家居护理产品中存在钙和 / 或镁离子水溶性源,因此可使用任何常规的酶稳定剂,所述水溶性源向所述酶提供此类离子。在含水组合物包含蛋白酶的情况下,可加入可逆蛋白酶抑制剂如硼化合物(包括硼酸酯、或优选的 4- 甲酰基苯基硼酸、苯基硼酸及其衍生物)或化合物如甲酸钙、甲酸钠和 1, 2- 丙二醇,以进一步改善稳定性。

[0230] 溶剂体系。本发明组合物中的溶剂体系可为只含水或不具有或优选具有水的有机溶剂混合物的溶剂体系。优选的有机溶剂包括 1, 2- 丙二醇、乙醇、甘油、双丙二醇、甲基丙烷二醇以及它们的混合物。也可使用其它低级醇, C1-C4 链烷醇胺, 如单乙醇胺和三乙醇胺。可不含溶剂体系, 例如本发明的无水固体实施例中可不含溶剂体系, 但该溶剂体系的含量更通常在约 0. 1% 至约 98%, 优选至少约 1% 至约 50%, 更通常约 5% 至约 25% 的范围内。

[0231] 在本发明的一些实施例中, 所述组合物为结构化液体形式。此类结构化液体可以是内部结构化的, 从而结构由主要成分(例如表面活性剂物质)形成, 和 / 或可以是通过使用次级成分(例如聚合物、粘土和 / 或硅酸盐物质)作为例如增稠剂提供三维基质结构而外部结构化的。所述组合物可包含结构剂, 优选 0. 01 重量 % 至 5 重量 %, 0. 1 重量 % 至 2. 0 重量 % 的结构剂。适宜结构剂的例子示于 US2006/0205631A1、US2005/0203213A1、US7294611、US6855680 中。所述结构剂通常选自甘油二酯和甘油三酯、二硬脂酸乙二醇酯、微晶纤维素、基于纤维素的材料、微纤维纤维素、疏水改性的碱溶胀性乳液如 Polygel W30(3VSigma)、生物聚合物、黄原胶、结冷胶、氢化蓖麻油、氢化蓖麻油衍生物如它们的非乙氧基化衍生物以及它们的混合物, 具体地选自以下的那些: 氢化蓖麻油、氢化蓖麻油衍生物、微纤维纤维素、羟基官能化结晶材料、长链脂肪醇、12- 羟基硬脂酸、粘土、以及它们的混合物。优选的结构剂描述于美国专利 6, 855, 680 中, 其详细定义了适宜的羟基官能化结晶材料。优选氢化蓖麻油。可用结构剂的非限制性例子包括。此类结构剂具有螺纹状结构体系, 其具有一定范围的纵横比。其它适宜的结构剂和制备它们的方法描述于 W02010/034736 中。

[0232] 本发明的组合物可包含高熔点脂肪族化合物。可用于本文的高熔点脂肪族化合物具有 25°C 或更高的熔点, 并且选自: 脂肪醇、脂肪酸、脂肪醇衍生物、脂肪酸衍生物以及它们的混合物。此类低熔点化合物不旨在包括在这一部分中。高熔点化合物的非限制性例子可见于 1993 年“International Cosmetic Ingredient Dictionary”第五版; 和 1992 年“CTFA Cosmetic Ingredient Handbook”第二版中。当存在时, 为了提供改善的调理有益效果, 如向湿发施用期间的光滑感、柔软性和干发上的润湿感, 高熔点脂肪族化合物在所述组合物中的含量按所述组合物的重量计优选为 0. 1% 至 40%, 优选 1% 至 30%, 更优选 1. 5% 至 16%, 1. 5% 至 8%。

[0233] 阳离子聚合物。本发明的组合物可包含阳离子聚合物。阳离子聚合物在组合物中的浓度通常在 0. 05% 至 3%, 在另一个实施例中 0. 075% 至 2. 0%, 在另一个实施例中 0. 1% 至 1. 0% 的范围内。在组合物欲使用的 pH 值下(该 pH 一般在 pH3 至 pH9 的范围内, 在一个实施例中介于 pH4 和 pH8 之间), 适宜的阳离子聚合物具有的阳离子电荷密度为至少 0. 5meq/gm, 在另一个实施例中至少 0. 9meq/gm, 在另一个实施例中至少 1. 2meq/gm, 在另一个实施例中至少 1. 5meq/gm, 但在一个实施例中还小于 7meq/gm, 并且在另一个实施例中小于 5meq/gm。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所述聚合物分子量的比率。

此类适宜阳离子聚合物的平均分子量通常介于 10,000 和 1 千万之间,在一个实施例中介于 50,000 和 5 百万之间,并且在另一个实施例中介于 100,000 和 3 百万之间。

[0234] 适用于本发明组合物的阳离子聚合物包含含氮阳离子部分,诸如季铵或质子化氨基阳离子部分。可使用任何阴离子抗衡离子来与阳离子聚合物缔合,只要所述聚合物保持可溶于水中、组合物中、或组合物的凝聚层相中,并且只要所述抗衡离子在物理和化学上与所述组合物的基本组分相容,或者不会不适当地损害产品的性能、稳定性或美观性。这样的抗衡离子的非限制性例子包括卤素离子(例如氯离子、氟离子、溴离子、碘离子)、硫酸根和甲酯硫酸根。

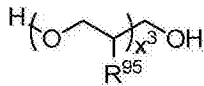
[0235] 上述聚合物的非限制性例子描述于 Estrin、Crosley 和 Haynes 编的 CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary, 第 3 版,(The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association, Inc., Washington, D. C. (1982 年))。

[0236] 用于所述组合物的其它适用的阳离子聚合物包括多糖聚合物、阳离子瓜耳胶衍生物、包含四价氮的纤维素醚、合成聚合物、醚化纤维素的共聚物、瓜尔胶和淀粉。当使用时,本文的阳离子聚合物溶于组合物或者溶于组合物中的复合凝聚层相,该凝聚层相是由本文上述的阳离子聚合物与阴离子表面活性剂、两性表面活性剂和 / 或两性离子表面活性剂组分形成。阳离子聚合物的复合聚集体也能与组合物中的其它带电物质形成。

[0237] 适宜的阳离子聚合物描述于美国专利 3,962,418 ;3,958,581 ;和美国专利公布 2007/0207109A1 中。

[0238] 非离子聚合物。本发明的组合物可包括非离子聚合物作为调理剂。本文可使用分子量大于 1000 的聚亚烷基二醇。可用的是具有以下通式的那些:

[0239]



[0240] 其中 R^{95} 选自 H、甲基、以及它们的混合。组合物中可包括调理剂,具体地硅氧烷。可用于本发明组合物中的调理剂典型包括水不溶性、水可分散性、非挥发性、可形成乳化液体颗粒的液体。用于组合物的适宜的调理剂是通常特征为硅氧烷(例如硅氧烷油、阳离子硅氧烷、硅橡胶纯胶料、高折射硅氧烷和硅氧烷树脂)、有机调理油(例如烃油、聚烯烃和脂肪族酯)或它们的组合物的那些调理剂,或在本文含水表面活性剂基质中形成液体分散颗粒的那些调理剂。上述调理剂应该在物理和化学上与组合物的基本组分相容,并且不会不适当地破坏产品的稳定性、美观性或性能。

[0241] 调理剂在组合物中的浓度应足以提供所需的护发有益效果。此类浓度可随调理剂、所期望的调理性能、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不同。

[0242] 硅氧烷调理剂的浓度通常在约 0.01% 至约 10% 的范围内。适宜硅氧烷调理剂和硅氧烷的任选悬浮剂的非限制性例子描述于美国重新公布的专利 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 DE10036533,所述文献以引用方式并入本文;“Chemistry and Technology of

Silicones” (New York:Academic Press,1968);General Electric Silicone Rubber Product Data Sheets SE30、SE33、SE54 和 SE76;“Silicon Compounds” (Petrarch Systems, Inc.,1984);以及“Encyclopedia of Polymer Science and Engineering” 第二版第 15 卷第 204-308 页(John Wiley&Sons, Inc.,1989 年)中。

[0243] 有机调理油。本发明组合物还可包括约 0.05% 至约 3% 的至少一种作为调理剂的有机调理油,所述调理油可单独使用,或与其它调理剂如硅氧烷(上文所述)组合使用。适用的调理油包括烃油、聚烯烃和脂肪酯。还适用于本文组合物中的是 Procter&Gamble Company 在美国专利 No. 5,674,478 和 5,750,122 中描述的调理剂。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 中描述的那些调理剂也适用于本文。

[0244] 卫生剂。本发明的组合物还可包含组分以递送卫生和 / 或除恶臭有益效果,如蓖麻油酸锌、百里酚、季铵盐(如 Bardac[®])、聚乙烯亚胺(如得自 BASF 的 Lupasol[®])及其锌配合物、银和银化合物(尤其是旨在缓慢释放 Ag⁺ 或纳米银分散体的那些)中的一种或多种。

[0245] 益生菌。所述组合物可包含益生菌,如描述于 W02009/043709 中的那些。

[0246] 增泡剂。如果期望高度起泡,所述组合物可优选包含增泡剂。适宜的例子为 C10-C16 链烷醇酰胺或 C10-C14 烷基硫酸盐,其优选以 1%-10% 的含量掺入。C10-C14 单乙醇和二乙醇酰胺举例说明了此类增泡剂的典型类别。与高起泡辅助表面活性剂,如以上提到的氧化胺、甜菜碱和磺基甜菜碱一起使用这种增泡剂也是有利的。如果需要,可加入含量通常为 0.1%-2% 的水溶性镁和 / 或钙盐如 MgCl₂、MgSO₄、CaCl₂、CaSO₄ 等,以提供附加的泡沫并且提高油脂去除性能。

[0247] 抑泡剂。可将用于减少或抑制泡沫形成的化合物掺入到本发明的组合物中。泡沫抑制可能在所谓的“高浓度清洁过程”中和在前加载式洗衣机中尤其重要,所述清洁过程如美国专利 4,489,455 和 4,489,574 所述。可使用广泛的材料作为抑泡剂,并且抑泡剂是本领域的技术人员熟知的。参见例如“Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology” 第三版第 7 卷第 430-447 页(John Wiley&Sons, Inc.,1979)。抑泡剂的例子包括单羧脂肪酸及其可溶性盐、高分子量烃如石蜡、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℃ 的熔点的含蜡烃、硅氧烷抑泡剂和二级醇。抑泡剂描述于美国专利 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 ;EP150,872 ;以及 DOS2,124,526 中。

[0248] 对于用于自动洗衣机的任何洗涤剂组合物,形成的泡沫不应溢流出洗衣机。当使用时,存在的抑泡剂的量优选为“抑泡量”。“抑泡量”是指所述组合物的配制人员能够选择这种将足以控制泡沫的泡沫控制剂的量而产生在自动洗衣机中使用的低度起泡的衣物洗涤剂。本文的组合物将一般包含 0% 至 10% 的抑泡剂。当用作抑泡剂时,单羧脂肪酸及其盐的含量按所述洗涤剂组合物的重量计为至多 5%。优选采用 0.5% 至 3% 的脂肪族单羧酸盐抑泡剂。硅氧烷抑泡剂的量按所述洗涤剂组合物的重量计通常为至多 2.0%,但是可使用更高的量。磷酸单硬脂抑泡剂的量按所述组合物的重量计一般在 0.1% 至 2% 的范围内。烃抑泡剂的量通常在 0.01% 至 5.0% 的范围内,但是可使用更高的量。按成品组合物的重量计,醇

抑泡剂的用量通常为 0.2%-3%。

[0249] 珠光剂。可将如 W02011/163457 中所述的珠光剂掺入到本发明的组合物中。

[0250] 香料。优选地,所述组合物包含优选 0.001 重量%至 3 重量%,最优选 0.1 重量%至 1 重量%范围内的香料。许多适宜的香料例子提供于由 CFTAPublications 公布的 CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide 和由 Schnell Publishing Co. 公布的 OPD1993 Chemicals Buyers Directory 80th Annual Edition 中。本发明组合物中通常存在多种香料组分,例如四种、五种、六种、七种或更多种。在香料混合物中,优选 15 重量%至 25 重量%为顶香。顶香由 Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80 [1995]) 定义。优选的顶香包括玫瑰红氧化物、柑橘油、乙酸里哪酯、薰衣草、里哪醇、二氢月桂烯醇和顺式-3-己醇。

[0251] 包装。可采用任何常规的包装,并且所述包装可为完全或部分透明的,使得消费者可看见产品的颜色,这可由本发明必要的染料的颜色提供或贡献。可在一些或所有包装中包含紫外吸收化合物。

[0252] 制备组合物的方法

[0253] 如上所述,本发明的组合物可为任何可用形式。它们可由配制人员选择的任何方法制得,所述方法的非限制性例子描述于实例和 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 ; EP1070115A2 ; 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 中。

[0254] 当为液体形式时,本发明的衣物洗涤护理组合物可以是含水的(通常高于 2 重量%,或甚至高于 5 重量%或 10 重量%的总水,至多 90 重量%或至多 80 重量%或 70 重量%的总水)或非水的(通常低于 2 重量%的总水含量)。通常,本发明的组合物为表面活性剂、调整色光染料和某些任选其它成分的水溶液或均匀分散体或悬浮液形式,通常其中有些为与组合物中的通常液体组分组合的固体形式,所述液体组分如非离子液体醇乙氧基化物,含水液体载体、以及任何其它常见的液体任选成分。上述溶液、分散体或悬浮液将可接受地为相稳定的。当为液体形式时,本发明的衣物洗涤护理组合物在 20s⁻¹ 和 21°C 下优选具有 1 至 1500 厘泊(1-1500mPa*s),更优选 100 至 1000 厘泊(100-1000mPa*s),并且最优选 200 至 500 厘泊(200-500mPa*s)的粘度。粘度可用常规方法确定。可使用得自 TA Instruments 的 AR550 流变仪,采用 40mm 直径的板钢锭子和 500 μm 间隙尺寸,测量粘度。在 20s⁻¹ 的高剪切粘度和 0.05-1 的低剪切粘度可通过在 21°C 下在 3 分钟时间内由 0.1-1 至 25-1 的对数剪切速率扫描获得。其中描述的优选流变特性可使用内部现有的具有洗涤剂成分的结构或通过使用外部的流变改性剂获得。更优选地,所述衣物洗涤护理组合物如洗涤剂液体组合物具有约 100 厘泊至 1500 厘泊,更优选 100 至 1000cps 的高剪切速率下的粘度。单位剂量衣物洗涤护理组合物如洗涤剂液体组合物具有 400 至 1000cps 的高剪切速率下的粘度。衣物洗涤护理组合物如衣物洗涤软化组合物通常具有 10 至 1000,更优选 10 至 800cps,最优选 10 至 500cps 的高剪切速率下的粘度。手洗餐具洗涤组合物具有 300 至 4000cps,更优选 300 至 1000cps 的高剪切速率下的粘度。

[0255] 所述液体组合物(优选本文的液体洗涤剂组合物)可通过将其组分以任何方便的

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

[0256] 在形成液体组合物的一个方面,首先使染料与一种或多种液体组分组合以形成染料预混物,并且将该染料预混合物加入组合物制剂中,所述组合物制剂包含大部分,例如大于 50 重量%,更具体地大于 70 重量%,并且更具体地大于 90 重量%的衣物洗涤剂组合物其余组分。例如,在上述方法中,可在添加组分的最后步骤中,加入染料预混物和酶组分。在另一方面,可在加入洗涤剂组合物中之前将染料包封,将所述包封的染料悬浮于结构化液体中,并且将所述悬浮液加入组合物制剂中,所述组合物制剂包含大部分的衣物洗涤剂组合物其余组分。

[0257] 小袋。在本发明的一个优选的实施例中,所述组合物以组合剂量形式提供,为片剂形式或优选为保留于被称为小袋或小囊内的水溶性膜中的液体/固体(任选颗粒)/凝胶/糊剂形式。所述组合物可包封于单隔室或多隔室小袋中。多隔室小袋更详细地描述于 EP-A-2133410 中。当所述组合物存在于多隔室小袋中,本发明的组合物可位于一个或两个或多个隔室中,从而所述染料可存在于一个或多个隔室中,任选存在于所有隔室中。非调整色光染料或颜料或其它美容剂也可用于一个或多个隔室中。在一个实施例中,所述组合物存在于多隔室小袋的单个隔室中。

[0258] 适于形成小袋的膜可溶解或分散于水中,并且优选具有至少 50%,优选至少 75%,或甚至至少 95%的水溶解度/分散度,如在使用具有 20 微米最大孔径的玻璃过滤器之后,由此处描述的方法测得:

[0259] 将 50 克 \pm 0.1 克的小袋材料加入预称量过的 400mL 烧杯中,并且加入 245ml \pm 1mL 的蒸馏水。在设置为 600rpm 的磁力搅拌器上,将其剧烈搅拌 30 分钟。然后,将该混合物经由具有上述指定孔径(最大 20 微米)的折叠式定性多孔玻璃过滤器过滤。通过任何常规的方法将收集的滤液中的水分干燥,并测定剩余材料的重量(其为溶解或分散的部分)。然后,可计算出溶解度或分散度的百分比。优选的膜材料为聚合材料。如本领域所已知的,膜材料可通过例如将聚合材料浇铸、吹塑、挤出或吹胀挤出而获得。适用作小袋材料的优选聚合物、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、聚乙酸乙烯酯、聚羧酸和聚羧酸盐、聚氨基酸或肽、聚酰胺、聚丙烯酰胺、马来酸/丙烯酸共聚物、多糖(包括淀粉和明胶)、天然树胶(如黄原胶和角叉菜胶)。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,并且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)、以及它们的组合。优选地,小袋材料中的聚合物例如PVA聚合物的含量为至少60%。所述聚合物可具有任何的重均分子量,优选约1000至1,000,000,更优选约10,000至300,000,还更优选约20,000至150,000。聚合物的混合物也可用作小袋材料。这对于根据其应用和所需的要求来控制隔室或小袋的机械和/或溶解性能来说可能是有益的。适宜的混合物包括例如其中一种聚合物具有比另一种聚合物更高的水溶解度,和/或一种聚合物具有比另一种聚合物更高的机械强度的混合物。还适宜的是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10,000至40,000,优选约20,000的PVA或其共聚物与重均分子量为约100,000至300,000,优选约150,000的PVA或其共聚物的混合物。还适于本文的是共混聚合物组合物,例如包含水解可降解的和可溶性的共混聚合物如聚交酯和聚乙烯醇,可通过混合聚交酯和聚乙烯醇而获得,通常包含按重量计约1%至35%的聚交酯和按重量计约65%至99%的聚乙烯醇。优选可用于本文的是约60%至约98%水解,优选约80%至约90%水解以改善材料的溶解特性的聚合物。

[0260] 当然,可在制备本发明的隔室中采用不同的膜材料和/或不同厚度的膜。选择不同膜的有益效果是所得的隔室可表现出不同的溶解度或释放特性。

[0261] 最优选的膜材料是由MonoSol 贸易参考M8630、M8900、H8779获知的PVA膜(如申请人共同未决的专利申请参考44528和11599中所述)和描述于US6166117和US6787512中的那些,以及具有对应溶解度和可塑性特征的PVA膜。

[0262] 本文的膜材料还可包含一种或多种添加剂成分。例如,加入增塑剂如甘油、乙二醇、二甘醇、丙二醇、山梨醇以及它们的混合物可能是有利的。其它的助剂包括将被递送至洗涤剂的功能性洗涤剂助剂,例如有机高分子分散剂等等。

[0263] 制备水溶性小袋的方法

[0264] 可采用任何适宜的设备和方法,制备小袋形式的本发明组合物。然而,优选使用水平成形填充工艺制备所述多隔室小袋。所述膜优选是润湿的,更优选被加热以增加其延展性。甚至更优选地,所述方法还涉及真空的使用以将膜拉伸成适宜的塑模。将膜真空拉伸成塑模可进行0.2至5秒,优选0.3至3秒,或甚至更优选0.5至1.5秒,只要所述膜在表面的水平部分上。该真空可优选使得其提供介于-100mbar至-1000mbar,或甚至-200mbar至-600mbar之间的负压。

[0265] 制备小袋的塑模可根据所需的小袋尺寸具有任何形状、长度、宽度和深度。如果需要,所述塑模还可彼此在尺寸和形状方面不同。例如,可能优选的是最终小袋的体积介于5和300ml之间,或甚至介于10和150ml之间,或甚至介于20和100ml之间,并且相应地调整所述塑模的尺寸。

[0266] 可在加工中通过任何方法向所述膜进行加热,其通常被称作热成型。例如,可在将其进料到表面上之前或者一旦进料到表面上时,使其在加热元件下通过或者通过热空气而直接加热所述膜。作为另外一种选择,例如可通过加热表面或者向膜上施加热的物体而直接加热。最优选地,使用红外光加热所述膜。优选将所述膜加热至50-120°C,或甚至60-90°C的温度。作为另外一种选择,可通过任何方法将所述膜润湿,例如,在将膜施加至表面上之前或施加在表面上之后,直接将润湿剂(包括水、膜材料的溶液、或膜材料的增塑剂)

喷到所述膜上,或间接通过润湿表面或通过润湿物件施用到所述膜上。

[0267] 在小袋包含粉末的情况下,由于许多原因,针刺膜是有利的:(a)减少了小袋形成期间膜缺陷的可能性,例如,如果膜拉伸太快,可产生使膜出现破裂的膜缺陷;(b)使得来源于包封在小袋中的产品的任何气体被释放出来,例如在粉末包含漂白剂的情况下形成氧气;和/或(c)使得香料被连续释放。此外,当使用加热和/或润湿时,可在真空使用之前、期间或之后,优选在真空应用期间或之前使用针刺。因此,优选的是每个模具包含一个或多个孔,其连接成一个体系,其可提供真空通过这些孔到达孔上方的膜上,如本文更详细地描述。

[0268] 一旦膜已被加热/润湿,优选使用真空将其拉伸成适宜的塑模。模制的膜的填充可通过用于填充(移动的)物体的任何已知方法完成。最优选的方法将取决于所需的产品形状和填充速度。优选地,所述模制的膜通过在线填充技术填充。然后通过任何适宜的方法使用第二层膜将填充过的开口的小袋封闭。优选地,这也在水平位置和连续恒定运动时进行。所述封闭优选通过以下步骤完成:向开口小袋幅材的上方和上面连续进料第二材料或膜(优选水溶性膜),然后优选将第一层膜和第二层膜密封在一起,密封处通常在介于模具之间的区域并因此在介于小袋之间。

[0269] 优选的密封方法包括热密封、溶剂焊接、以及溶剂或润湿密封。优选的是仅用加热或溶剂处理形成密封的区域。可通过任何方法优选在封闭材料上,优选仅在形成密封的区域应用加热或溶剂。如果使用溶剂或润湿密封或熔接,可能优选的是也应用加热。优选的润湿或溶剂密封/焊接方法包括选择性地将溶剂应用到介于模具之间的区域或者应用到封闭材料上,例如通过将其喷涂或印刷到这些区域上,然后向这些区域上施加压力以形成密封。例如,可使用如上所述的密封辊和带(任选也提供加热)。

[0270] 然后形成的小袋可被用切割装置切割。切割可使用任何已知的方法进行。可能优选的是切割也以连续方式进行,并且优选以恒定速度且优选在水平位置时进行。所述切割装置可以是例如锋利的物体或热的物体,其中在后者情况下,热的物体‘烧’穿膜/密封区域。

[0271] 多隔室小袋的不同隔室可以并列型且连续的小袋被制成在一起不被切开。作为另外一种选择,所述隔室可被分开制造。根据该方法且优选的配置,根据包括以下步骤的方法制备所述小袋:

[0272] a) 形成第一隔室(如上所述);

[0273] b) 在步骤(a)中形成的封闭隔室的一些或全部之中形成凹口以产生第二模制的隔室,其叠加在所述第一隔室之上;

[0274] c) 用第三层膜填充并且封闭所述第二隔室;

[0275] d) 将所述第一层膜、第二层膜和第三层膜密封;以及

[0276] e) 切割所述膜以产生多隔室小袋。

[0277] 步骤b中形成的所述凹口优选通过向步骤a)中制备的隔室施加真空来实现。

[0278] 作为另外一种选择,第二隔室和任选的第三隔室可在单独步骤中制备,然后与第一隔室合并,如共同未决的专利申请EP08101442.5中所述,所述专利以引用方式并入本文。一种尤其优选的方法包括以下步骤:

[0279] a) 任选使用加热和/或真空,在第一成型机上使用第一层膜形成第一隔室;

[0280] b) 用第一组合物填充所述第一隔室；

[0281] c) 在第二成型机上, 任选使用加热和真空使第二层膜变形, 以制备第二和任选的第三模制的隔室；

[0282] d) 填充所述第二隔室和任选的第三隔室；

[0283] e) 使用第三层膜密封所述第二隔室和任选的第三隔室；

[0284] f) 将密封的第二隔室和任选的第三隔室置于第一隔室上；

[0285] g) 密封第一隔室、第二隔室和任选的第三隔室；以及

[0286] h) 切割所述膜以产生多隔室小袋。

[0287] 基于它们对执行以上方法的适用性选择第一成型机和第二成型机。第一成型机优选为水平成型机。第二成型机优选为转鼓式成型机, 其优选被置于第一成型机之上。

[0288] 此外, 将可理解的是, 通过适宜的进料站的使用可能制造包括许多个不同的或有区别的组合物和 / 或不同的或有区别的液体、凝胶或糊剂组合物的多隔室小袋。

[0289] 固体形式。如前所述, 所述衣物洗涤护理组合物可为固体形式。适宜的固体形式包括片剂和颗粒形式, 例如颗粒状颗粒、薄片或薄板。多种用于形成具有上述固体形式的洗涤剂组合物的技术是本领域熟知的, 并且可用于本文中。在一个方面, 例如当所述组合物为颗粒状粒子时, 染料以颗粒形式提供, 所述颗粒任选地包含附加的但不是所有的衣物洗涤剂组合物组分。所述染料颗粒可与一种或多种包含衣物洗涤剂组合物组分余量的其它颗粒组合。此外, 可以包囊形式提供任选包含其它但不是所有衣物洗涤剂组合物组分的染料, 并且调整色光染料微囊可与包含衣物洗涤剂组合物组分的余量的大部分的颗粒组合。用于将染料 / 有益剂掺入到本发明衣物洗涤护理组合物中的适宜预混颗粒描述于例如 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 中。

[0290] 使用方法。如上文所述制备的本发明组合物可用于形成洗涤 / 处理织物时使用的含水洗涤 / 处理溶液。一般来讲, 将有效量的此类组合物加入水中, 例如在常规的织物自动洗衣机中, 以形成此类洗涤水溶液。接着通常在搅拌下将由此形成的含水洗涤溶液与待用其洗涤 / 处理的织物接触。加入水中形成衣物洗涤水溶液的有效量本文液体洗涤剂组合物可包含足量, 以形成约 500 至 7,000ppm 组合物的洗涤水溶液, 或将以洗涤水溶液形式提供约 1,000 至 3,000ppm 的本文洗涤剂组合物。

[0291] 通常, 通过使衣物洗涤护理组合物与一定量的洗涤水接触来形成洗涤液体, 使得洗涤液体中衣物洗涤剂护理组合物的浓度为 0g/l 以上至 5g/l, 或 1g/l, 并且至 4.5g/l, 或至 4.0g/l, 或至 3.5g/l, 或至 3.0g/l, 或至 2.5g/l, 或甚至至 2.0g/l, 或甚至至 1.5g/l。洗涤织物或纺织品的方法可在顶部加载式或前加载式自动洗衣机中实施, 或可用于手洗衣物洗涤应用中。在这些应用中, 所形成的洗涤液体以及衣物洗涤剂组合物在所述洗涤液体中的浓度为主洗涤循环中的那些。在任何任选的一个或多个漂洗步骤期间, 当确定所述洗涤液体的体积时, 不包括任何加入的水。

[0292] 所述洗涤液体可包含 40 升或更少的水, 或 30 升或更少, 或 20 升或更少, 或 10 升或更少, 或 8 升或更少, 或甚至 6 升或更少的水。所述洗涤液体可包含 0 升以上至 15 升, 或 2 升, 并且至 12 升, 或甚至至 8 升的水。通常将每升洗涤液体 0.01kg 至 2kg 的织物加入到所

述洗涤液体中。通常将每升洗涤液体 0.01kg, 或 0.05kg, 或 0.07kg, 或 0.10kg, 或 0.15kg, 或 0.20kg, 或 0.25kg 织物加入到所述洗涤液体中。任选使 50g 或更少, 或 45g 或更少, 或 40g 或更少, 或 35g 或更少, 或 30g 或更少, 或 25g 或更少, 或 20g 或更少, 或甚至 15g 或更少, 或甚至 10g 或更少的组合物接触水以形成洗涤液体。此类组合物在溶液中通常以约 500ppm 至约 15,000ppm 的浓度使用。当洗涤溶剂为水时, 水温通常为约 5°C 至约 90°C, 并且当区域包括织物时, 水与织物的比率通常为约 1:1 至约 30:1。通常, 包含本发明衣物洗涤护理组合物的洗涤液体具有 3 至 11.5 的 pH。

[0293] 在一个方面, 此类方法包括以下步骤: 任选洗涤和 / 或漂洗所述表面或织物, 使所述表面或织物与本说明书中公开的任何组合物接触, 然后任选洗涤和 / 或漂洗所述表面或织物, 以及任选的干燥步骤。

[0294] 此类表面或织物的干燥可通过家庭或工业环境中采用的任何普通方法而实现。所述织物可包括能够在正常消费者或机构使用条件下被洗涤的任何织物, 并且本发明尤其适用于合成纺织品如聚酯和尼龙, 并且尤其适于处理混合织物和 / 或包含合成和纤维素织物和 / 或纤维的织物。合成织物的例子为聚酯、尼龙, 这些可存在于与纤维素纤维的混合物中, 如涤棉布织物。所述溶液通常具有 7 至 11, 更通常 8 至 10.5 的 pH。所述组合物通常以溶液中 500ppm 至 5,000ppm 的浓度使用。水温通常为约 5°C 至约 90°C。水与织物的比率通常为约 1:1 至约 30:1。

[0295] 测试方法

[0296] I. 由洗涤溶液测定染料调色沉积(HD)的方法

[0297] 通过使用不含增白剂的重垢型液体衣物洗涤剂(1.55g/L 的水溶液)在 49°C 下洗涤两次, 在使用前清洗未增白多种纤维织物样本。在选自二甲基亚砷、乙醇或 50:50 的乙醇:水的溶剂中制备每种待测染料的浓缩原液。将染料原液加入到包含 400mL 洗涤剂水溶液(不含增白剂的重垢型液体衣物洗涤剂 1.55g/L)的烧杯中, 以获得在染料的 λ_{\max} 下具有 0.4AU ($\pm 0.01AU$; 1.0cm 比色皿)吸光度的洗涤溶液。

[0298] 将 125mL 等分试样的每种洗涤溶液放入到三个 250mL 锥形烧瓶中, 每个包含四个样本。将烧瓶放置在 75 型手动摇动器(Burrell Scientific, Inc. (Pittsburg, PA))上, 并且以最大设定搅拌 12 分钟, 之后通过抽吸去除洗涤溶液, 加入 125mL 漂洗水(0gpg), 接着再搅拌 4 分钟。通过抽吸去除漂洗液, 并且将织物样本甩干(Mini Countertop 甩干机, The Laundry Alternative Inc. (Nashua, NH))5 分钟, 然后放置在暗处干燥。

[0299] 使用 LabScan XE 反射分光光度计(HunterLabs (Reston, VA); D65 照明, 10° 观察仪, 不包括紫外光), 对干燥样本测定棉、尼龙和聚酯的 L^* 、 a^* 和 b^* 值。将每种染料产生的 12 个样本的 L^* 、 a^* 和 b^* 值取平均, 并且采用以下公式, 计算每种织物类型的每种染料调色沉积(HD):

$$[0300] \quad HD = DE^* = ((L^*_c - L^*_s)^2 + (a^*_c - a^*_s)^2 + (b^*_c - b^*_s)^2)^{1/2}$$

[0301] 其中下标 c 和 s 分别指对照物(即在无染料的洗涤剂中洗涤的织物)和样本(即在包含染料的洗涤剂中洗涤的织物)。

[0302] II. 测定沉积指数(DI)的方法

[0303] 所述参数描述于 II 中。仅当棉、聚酰胺和聚酯中的至少一个单独沉积(HD)值为 ≥ 2.0 时, 才计算以下(a.) - (d.)。

[0304] a.) 采用以下等式计算平均沉积(AHD):

[0305] $AHD = (\text{棉 HD} + \text{尼龙 HD} + \text{聚酯 HD}) / 3$

[0306] b.) 采用以下等式计算调色沉积变化(DV):

[0307] $DV = \text{最大 HD} - \text{最小 HD}$

[0308] c.) 由 AHD 和 HDV, 我们采用下式推导出调色沉积同质度(HDH):

[0309] $HDH = AHD / (AHD + DV)$, 即 1.0 的值表示完美的染料, 它同等均匀地沉积在所有三种织物上。

[0310] d.) 如下计算调色沉积指数(DI):

[0311] $DI = AHD \times HDH$

[0312] 实例

[0313] 性能实例 1

[0314] 测定染料 A (对比物) 和染料 B (表 1 实例 5) 的性能, 并且根据所述方法中公开的公式, 评定调色沉积、调色沉积变化和沉积指数。结果示于表 2 中。

[0315] 两种染料均展示在每种织物类型上的沉积, 具有相似的平均沉积值, 但是由调色染料同质指数值看出, 染料 B 不仅比染料 A 沉积更多, 而且染料 B 具有比染料 A 更均匀的沉积特征, 其中 1.0 的值表示完美的染料, 它均匀地沉积在所有三种织物上。这获得更好的调色染料指数, 它是涉及染料在所有三种织物上良好沉积能力和均匀沉积能力的量度。

[0316] 另一个由本发明组合物和方法缓解的问题在于, 虽然通常由织物调整色光染料提供的色调相同而与织物类型无关, 但是在实践中通常不是这样, 并且色调通常根据上面驻留其的织物而显著变化。本发明的组合物和方法缓解了该问题: 在纤维素和合成织物和 / 或纤维之间以及在不同合成织物和 / 或纤维之间, 所提供的色调变化低于现有技术的染料所提供的。

[0317] 因此, 本发明的组合物和方法在许多织物上提供了程度和均匀度方面均良好的沉积, 它赋予那些织物的色调的一致性、以及它在后续洗涤中的去除能力也很好, 避免了即使在合成织物如尼龙上的过度着色。

[0318] 表 2:

[0319]

染料	调色沉积 (HD)			平均调色沉积 (AHD)	调色沉积变化 (DV)	调色染料同质指数 (HDH)
	棉	尼龙	聚酯			
A (对比物)	18.7	19.7	14.0	17.5	5.7	0.75
B (表 1 实例 5)	18.1	17.7	21.6	19.1	3.9	0.83

[0320] 实例 2-7

[0321] 用于手洗或洗衣机 (通常顶部加载式洗衣机) 的颗粒状衣物洗涤剂组合物。

[0322]

	2 (重量 %)	3 (重量 %)	4 (重量 %)	5 (重量 %)	6 (重量 %)	7 (重量 %)
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

[0323]

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 比率 1.6:1)	7	5	2	3	3	5
碳酸钠	25	20	25	17	18	19
聚丙烯酸酯, 分子量为 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 [®] (20mg 活性物质/g)	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
蛋白酶 (Savinase [®] , 32.89mg 活性物质/g)	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1
淀粉酶- Natalase [®] (8.65mg 活性物质/g)	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1
脂肪酶- Lipex [®] (18mg 活性物质/g)	0.03	0.07	0.3	0.1	0.07	0.4
表 1 染料实例 5	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					

[0324] 实例 8-13

[0325] 通常用于前端加载式自动洗衣机的颗粒状衣物洗涤组合物。

[0326]

	8 (重量%)	9 (重量%)	10 (重量%)	11 (重量%)	12 (重量%)	13 (重量%)
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
C12-14 烷基硫酸盐	1	0	1	0	0	0
AE7	2.2	0	2.2	0	0	0
C ₁₀₋₁₂ 烷基二甲基羟乙基氯化铵	0.75	0.94	0.98	0.98	0	0
结晶的层状硅酸盐(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

[0327]

硅酸盐 2R (SiO ₂ :Na ₂ O 比率为 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 [®] (84mg 活性物质/g)	0.2	0.2	0.3	0.15	0.12	0.13
淀粉酶- Stainzyme Plus [®] (20mg 活性物质/g)	0.2	0.15	0.2	0.3	0.15	0.15
脂肪酶- Lipex [®] (18.00mg 活性物质/g)	0.05	0.15	0.1	0	0	0
淀粉酶- Natalase [®] (8.65mg 活性物质/g)	0.1	0.2	0	0	0.15	0.15
纤维素酶- Celluclean [™] (15.6mg 活性物质/g)	0	0	0	0	0.1	0.1
表 1 染料实例 5	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
过碳酸盐	13	13.2	13	13.2	16	14
1,2-乙二胺-N,N'-二琥珀酸钠盐的 (S,S) 异构体(EDDS)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
羟基乙叉二膦酸(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
抑泡剂附聚物	0.05	0.1	0.05	0.1	0.06	0.05
皂	0.45	0.45	0.45	0.45	0	0
磺化酞菁锌 (活性物质)	0.0007	0.0012	0.0007	0	0	0
S-ACMC	0.01	0.01	0	0.01	0	0
直接紫 9 (活性物质)	0	0	0.0001	0.0001	0	0
硫酸盐/水&杂项	余量					

[0328] 在 20-90℃下,以 7000 至 10000ppm 的水溶液浓度,以及 5:1 的水:织物的比率,使用任何上述组合物来洗涤织物。典型的 pH 是约 10。然后干燥织物。在一个方面,使用烘干机主动干燥织物。在一个方面,使用熨斗主动干燥织物。在另一方面,仅使织物在绳子上干燥,其中它们接触空气和任意的阳光。

[0329] 实例 14-20重垢型液体衣物洗涤剂组合物

[0330]

	14 (重量 %)	15 (重量 %)	16 (重量 %)	17 (重量 %)	18 (重量 %)	19 (重量 %)	20 (重量 %)
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
直链烷基苯磺酸盐/磺酸	1.4	4	8	3.3	5	8	19

[0331]

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
二甘醇	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 二甲基氧化胺	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
具有以下通式的化合物: 二 ((C ₂ H ₅ O) (C ₂ H ₄ O)) _n (CH ₃)-N ⁺ -C _x H _{2x} -N ⁺ -(CH ₃)-二 ((C ₂ H ₅ O) (C ₂ H ₄ O)) _n , 其 中 n=20 至 30, 而 x=3 至 8, 或 其硫酸盐化或磺化的变体	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
乙氧基化聚氮丙啶 ²	0	0	0	0	0	0	0.8
乙氧基化六亚甲基二胺	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
氢化蓖麻油衍生物结构剂	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 (40.6mg 活性物质/g)	0.8	0.6	0.7	0.9	0.7	0.6	1.5
甘露聚糖酶: Mannaway [®] (25mg 活性物质/g)	0.07	0.05	0.045	0.06	0.04	0.045	0.1
淀粉酶: Stainzyme [®] (15mg 活性物质/g)	0.3	0	0.3	0.1	0	0.4	0.1
淀粉酶: Natalase [®] (29mg 活性物质/g)	0	0.2	0.1	0.15	0.07	0	0.1
木葡聚糖酶 (Whitezyme [®] , 20mg 活性物质/g)	0.2	0.1	0	0	0.05	0.05	0.2
Lipex [®] (18mg 活性物质/g)	0.4	0.2	0.3	0.1	0.2	0	0
表 1 染料实例 5	0.006	0.002	0.001	0.01	0.005	0.003	0.004
*水, 染料&微量组分	余量						

[0332] * 以总清洁和 / 或处理组合物重量计, 共计不超过 12% 的水

[0333] 实例 21 至 25 单位剂量组合物

[0334] 本实例提供了用于单位剂量衣物洗涤剂的多组配方。此类单位剂量配方可包括一个或多个隔室。

[0335] 下文中提供了以下本发明的单位剂量衣物洗涤剂配方。

[0336]

成分	21	22	23	24	25
烷基苯磺酸 C11-13, 23.5%的 2-苯基异构体	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5
C ₁₂₋₁₄ 烷基-3-乙氧基硫酸盐	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 (以%无活性的原料计)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
乙氧基化的聚乙烯亚胺 ¹	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
染料实例 5 (表 1)	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	-	-	-
异丙基苯磺酸盐	-	-	-	-	2.0
环己基二甲醇	-	-	-	2.0	-
水	10	10	10	10	10
结构剂	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%				

[0337] 实例 26 多隔室单位剂量组合物

[0338] 下文中提供了本发明的多隔室的单位剂量衣物洗涤剂配方。在这些实例中,单位剂量具有三个隔室,但类似的组合物能够以两个、四个或五个隔室被制得。用于包封所述隔室的膜是聚乙烯醇。

[0339]

基础组合物	26	27	28	29
-------	----	----	----	----

[0340]

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
亚硫酸钾	0.2	0.3	0.5	0.7
非离子 Marlipal C24EO ₇	20.1	14.3	13.0	18.6
HLAS	24.6	18.4	17.0	14.8
荧光增白剂 1 +/或 2	0.2	0.2	0.02	0.3
酶: 蛋白酶、淀粉酶、甘露聚糖酶、脂肪酶、纤维素和/或果胶酸裂解酶	1.5	1.5	1.0	0.4
C12-15 脂肪酸	16.4	6.0	11.0	13.0
二((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n)(CH ₃)-N ⁺ -C _x H _{2x} -N ⁺ -(CH ₃)-二((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O) _n), 其中 n=20 至 30, 而 x=3 至 8, 或其硫酸盐化或磺化的变体	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)和任选的美容剂	至 100%	至 100%	至 100%	至 100%

[0341]

组成	30			31		
隔室	A	B	C	A	B	C
每一隔室的体积	40mL	5mL	5mL	40mL	5mL	5mL
以重量%计的活性物质						
香料	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
表 1 例子 5 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	添加至 100%	添加至 100%	添加至 100%	添加至 100%	添加至 100%	添加至 100%

[0342]

组成	32			33		
隔室	A	B	C	A	B	C

[0343]

每一隔室的体积	40mL	5mL	5mL		40mL	5mL	5mL
以重量%计的活性物质							
香料	1.6	1.6	1.6		1.6	1.6	1.6
表 1 染料例子 5	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	添加至 100%	添加至 100%	添加至 100%		添加至 100%	添加至 100%	添加至 100%

[0344] 实例 34

[0345] 漂白剂 & 衣物洗涤添加洗涤剂制剂

[0346]

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	2.0					
聚(乙烯亚胺)乙氧基化的, 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 元醇)				2.0	1.8	2.9
蛋白酶 (55mg/g 活性物质)	-	-	-	-	0.1	0.1
淀粉酶 (30mg/g 活性物质)	-	-	-	-	-	0.02
香料	-	0.2	0.03	0.17	-	0.15
增白剂	0.21	-	-	0.15	-	0.18
选自表 1 例子 1-28 的染料或染料 混合物。	0.01	0.005	0.006	0.002	0.007	0.008
水、其它任选试剂/组分*	余量至 100%	余量至 100%	余量至 100%	余量至 100%	余量至 100%	余量至 100%

[0347] * 其它任选的试剂 / 组分包括抑泡剂、结构剂如基于氢化蓖麻油 (优选氢化蓖麻油、阴离子预混物) 的那些、溶剂和 / 或云母珠光剂美观性增强剂。

[0348] 用于组合物实例的原材料和说明

[0349] 所有实例示出表 1 的染料例子 5。该染料可被具有指定结构的任何其它染料(尤其是表 1 例子 1 至 28 中的任何染料) 替代,或以与其他的混合物形式使用。

[0350] LAS 为由 Stepan (Northfield, Illinois, USA) 或 Huntsman Corp. 提供的具有 C₉-C₁₅ 平均脂肪族碳链长度的直链烷基苯磺酸盐(HLAS 为酸形式)。

[0351] C₁₂₋₁₄ 二甲基羟乙基氯化铵,由 Clariant GmbH (Germany) 提供。

[0352] AE3S 是 C₁₂₋₁₅ 的烷基乙氧 (3) 硫酸酯,由 Stepan, Northfield, Illinois, USA 供应。

[0353] AE7 是 C₁₂₋₁₅ 的醇乙氧基化物,其平均乙氧基化度为 7,由 Huntsman, Salt Lake City, Utah, USA 供应。

[0354] AES 是 C₁₀₋₁₈ 烷基乙氧基硫酸盐,由 Shell Chemicals 提供。

[0355] AE9 是 C₁₂₋₁₃ 的醇乙氧基化物,其平均乙氧基化度为 9,由 Huntsman, Salt Lake City, Utah, USA 供应。

[0356] HSAS 或 HC1617HSAS 为中间支化的伯烷基硫酸盐,具有约 16-17 的平均碳链长度

[0357] 三聚磷酸钠,由 Rhodia (Paris, France) 提供

[0358] 沸石 A 由 Industrial Zeolite (UK) Ltd (Grays, Essex, UK) 提供

[0359] 1.6R 硅酸盐由 Koma (Nestemica, Czech Republic) 提供

[0360] 碳酸钠由 Solvay (Houston, Texas, USA) 提供

[0361] 分子量为 4500 的聚丙烯酸酯,由 BASF (Ludwigshafen, Germany) 提供

[0362] 羧甲基纤维素为 **Finnfix**[®] V,由 CP Kelco (Arnhem, Netherlands) 提供

[0363] 适宜的螯合剂是例如由 Dow Chemical (Midland, Michigan, USA) 提供的二亚乙基四胺五乙酸(DTPA),或由 Solutia (St Louis, Missouri, USA Bagsvaerd, Denmark) 提供的羟乙烷二膦酸酯(HEDP)。

[0364] **Savinase**[®]、**Natalase**[®]、**Stainzyme**[®]、**Lipex**[®]、**Celluclean**[™]、**Mannaway**[®] 和 **Whitezyme**[®] 均是 Novozymes (Bagsvaerd, Denmark) 的产品。

[0365] 蛋白酶可由 Genencor International (Palo Alto, California, USA) 提供(例如 Purafect **Prime**[®]) 或由 Novozymes (Bagsvaerd, Denmark) 提供(例如 **Liquanase**[®]、**Coronase**[®])。

[0366] 荧光增白剂 1 是 **Tinopal**[®] AMS, 荧光增白剂 2 是 **Tinopal**[®] CBS-X, 磺化酞菁锌和直接紫 9 是 **Pergasol**[®] 紫 BN-Z, 它们都由 Ciba Specialty Chemicals (Basel, Switzerland) 提供

[0367] 过碳酸钠,由 Solvay (Houston, Texas, USA) 提供

[0368] 过硼酸钠,由 Degussa (Hanau, Germany) 提供

[0369] NOBS 是由 Future Fuels (Batesville, USA) 提供的壬酰氧基苯磺酸钠

[0370] TAED 是四乙酰乙二胺,商品名为 **Peractive**[®],由 Clariant GmbH (Sulzbach, Germany) 提供

[0371] S-ACMC 是羧甲基纤维素与 C. I. Reactive Blue19 的共轭结合物,由 Megazyme,

Wicklow, Ireland 出售, 产品名为 AZO-CM-CELLULOSE, 产品代码为 S-ACMC。

[0372] 去污剂是 Repel-o-tex[®] PF, 由 Rhodia, Paris, France 供应

[0373] 丙烯酸 / 马来酸共聚物的分子量为 70,000, 丙烯酸根与马来酸根的比率为 70:30, 由 BASF (Ludwigshafen, Germany) 提供

[0374] 1,2-乙二胺 -N,N'-二琥珀酸的钠盐, (S,S) 异构体 (EDDS) 由 Octel (Ellesmere Port, UK) 提供

[0375] 羟乙烷二膦酸盐 (HEDP) 由 Dow Corning (Midland, Michigan, USA) 提供

[0376] 抑泡剂团聚物由 Dow Corning (Midland, Michigan, USA) 提供

[0377] HSAS 是中间支化的烷基硫酸盐, 公开于 US6,020,303 和 US6,060,443 中

[0378] C₁₂₋₁₄ 二甲基氧化胺由 Procter&Gamble Chemicals (Cincinnati, USA) 提供

[0379] 无规接枝共聚物是聚乙烯乙酸酯接枝的聚环氧乙烷共聚物, 其具有聚环氧乙烷主链和众多聚醋酸乙烯酯侧链。所述聚环氧乙烷主链的分子量为约 6000, 并且聚环氧乙烷与聚乙烯酯的重量比为约 40:60, 并且每 50 个环氧乙烷单元具有不超过 1 个接枝点。

[0380] 乙氧基化聚乙烯亚胺为每个 -NH 具有 20 个乙氧基化物基团的聚乙烯亚胺 (MW=600)。

[0381] 阳离子纤维素聚合物为得自 Amerchol Corporation (Edgewater NJ) 的 LK400、LR400 和 / 或 JR30M

[0382] 注意: 所有酶含量均表示为酶原材料 %

[0383] 本文所公开的量纲和值不应被理解为严格限于所述引用的精确值。相反, 除非另外指明, 每个这样的量纲旨在表示所述值以及围绕该值功能上等同的范围。例如, 公开为 “40mm” 的量纲旨在表示 “约 40mm”。

[0384] 除非明确地不包括在内或换句话说讲有所限制, 本文所引用的每篇文献, 包括任何交叉引用的或相关的专利或专利申请, 均特此以引用方式全文并入本文。任何文献的引用不是对其作为本文所公开的或受权利要求书保护的发明的现有技术, 或者其单独地或者与任何其它参考文献的任何组合, 或者参考、提出、建议或公开任何此类发明的认可。此外, 当本发明中术语的任何含义或定义与以引用方式并入的文件中术语的任何含义或定义矛盾时, 应当服从在本发明中赋予该术语的含义或定义。

[0385] 尽管已用具体实施例来说明和描述了本发明, 但是对那些本领域的技术人员显而易见的是, 在不脱离本发明的实质和范围的情况下可作出许多其它的改变和变型。因此, 随附权利要求书旨在涵盖本发明范围内的所有这些改变和变型。