

(19)中华人民共和国国家知识产权局



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104350106 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201380015293.4

C09B 29/08(2006.01)

(22)申请日 2013.03.19

C11D 3/40(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C11D 3/42(2006.01)

申请公布号 CN 104350106 A

C11D 3/00(2006.01)

(43)申请公布日 2015.02.11

C11D 3/37(2006.01)

(30)优先权数据

C11D 3/38(2006.01)

61/612,539 2012.03.19 US

C11D 3/50(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C11D 11/00(2006.01)

2014.09.19

C11D 17/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C11D 17/04(2006.01)

PCT/US2013/032953 2013.03.19

(56)对比文件

CN 103703117 A, 2014.04.02,

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 104105787 A, 2014.10.15,

W02013/142486 EN 2013.09.26

CN 103582696 A, 2014.02.12,

(73)专利权人 宝洁公司

CN 104053727 A, 2014.09.17,

地址 美国俄亥俄州

GB 1464947 A, 1977.02.16,

(72)发明人 G · S · 米瑞科 E · 托雷斯

US 2010311184 A1, 2010.12.09,

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

WO 2007087252 A1, 2007.08.02,

公司 11021

WO 2007084729 A2, 2007.07.26,

代理人 王旭

WO 0119804 A1, 2001.03.22,

审查员 方熙

(51)Int.Cl.

C09B 29/01(2006.01)

权利要求书3页 说明书52页

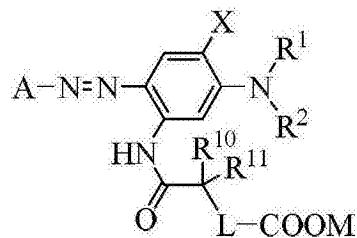
(54)发明名称

包含染料的衣物洗涤护理组合物

(57)摘要

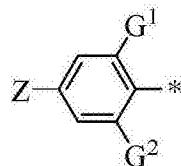
本申请涉及包含羧化物织物调整色光染料的衣物洗涤护理组合物,以及处理包含此类衣物洗涤护理组合物的纺织物的方法。

1. 一种衣物洗涤护理组合物,包含0.00001重量%至0.5重量%的羧化物染料和衣物洗涤护理助剂,所述羧化物染料具有式5的结构:



式 5

其中X独立地选自H、R⁶、OR⁶、Cl、Br,其中R⁶独立地选自H、C₁-C₄烷基;每个R¹⁰和R¹¹独立地选自H和C₁-C₁₆烷基或烯基;M为H或电荷平衡阳离子,并且L为具有14至1000道尔顿的分子量的有机连接基团;R¹和R²独立地选自羟基亚烷基、聚合的环氧化物、以及它们的共聚物;A为具有下式7的不含磺酸的芳族碳环部分:



式 7

其中星号表示不含磺酸的芳族碳环部分与式5中的偶氮氮的连接点;Z、G¹、G²各自独立地选自H、Cl、Br、I、CN、NO₂和SO₂CH₃。

2. 根据权利要求1所述的衣物洗涤护理组合物,其中R¹⁰和R¹¹中的至少一个为H。
3. 根据权利要求1所述的衣物洗涤护理组合物,其中L为具有14至600道尔顿的分子量的有机连接基团。
4. 根据权利要求1所述的衣物洗涤护理组合物,其中L为具有14至300道尔顿的分子量的有机连接基团。
5. 根据权利要求1所述的衣物洗涤护理组合物,其中L为仅由C、H和任选附加地O和/或N组成的有机连接基团。
6. 根据权利要求1所述的衣物洗涤护理组合物,所述聚合的环氧化物为聚亚烷基氧化物。
7. 根据权利要求1所述的衣物洗涤护理组合物,包含衣物洗涤护理助剂,其中所述衣物洗涤护理助剂包含第一洗涤脂肪酶。
8. 根据权利要求1所述的衣物洗涤护理组合物,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}均二苯乙烯-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]均二苯乙烯-2-2'二磺酸二钠、和4,4'-双(2-磺基苯乙烯基)联苯二钠。
9. 根据权利要求1所述的衣物洗涤护理组合物,其中所述衣物洗涤护理助剂包含所述衣物洗涤护理组合物的0.005至2重量%的量的荧光剂。
10. 根据权利要求1所述的衣物洗涤护理组合物,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:

- (a)聚乙烯基吡咯烷酮聚合物;或
- (b)聚胺N-氧化物聚合物;或
- (c)N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基咪唑的共聚物;或
- (d)聚乙烯基咪唑;或
- (e)聚乙烯基咪唑;或
- (f)它们的混合物。

11.根据权利要求1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。

12.根据权利要求11所述的衣物洗涤护理组合物,所述衣物洗涤护理组合物为多隔室单位剂量产品。

13.根据权利要求1所述的衣物洗涤护理组合物,包含基于总衣物洗涤护理组合物的重量计总计不超过20%的水。

14.根据权利要求13所述的衣物洗涤护理组合物,包含基于总衣物洗涤护理组合物的重量计总计不超过15%的水。

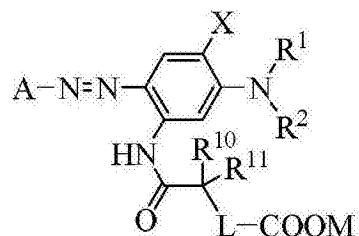
15.根据权利要求13所述的衣物洗涤护理组合物,包含基于总衣物洗涤护理组合物的重量计总计不超过10%的水。

16.根据权利要求13所述的衣物洗涤护理组合物,包含基于总衣物洗涤护理组合物的重量计总计不超过5%的水。

17.根据权利要求13所述的衣物洗涤护理组合物,还包含10%至70%的水可混溶的有机溶剂,所述水可混溶的有机溶剂具有大于70道尔顿的分子量。

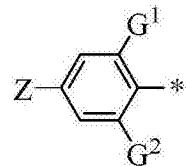
18.根据权利要求1所述的衣物洗涤护理组合物,包含基于总衣物洗涤护理组合物的重量计的香料微胶囊,所述香料微胶囊包含芯和包封所述芯的壳,所述香料微胶囊具有0.01微米至200微米的D[4,3]平均颗粒。

19.一种处理纺织物的方法,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的羧化物染料的含水溶液来处理所述纺织物;以及(ii)漂洗并干燥所述纺织物,所述染料包括具有式5的结构的染料:



式 5

其中X独立地选自H、R⁶、OR⁶、Cl、Br,其中R⁶独立地选自H、C₁-C₄烷基;每个R¹⁰和R¹¹独立地选自H和C₁-C₁₆烷基或烯基;M为H或电荷平衡阳离子,并且L为具有14至1000道尔顿的分子量的有机连接基团;R¹和R²独立地选自羟基亚烷基、聚合的环氧化物、以及它们的共聚物;A为具有下式7的不含磺酸的芳族碳环部分:



式 7

其中星号表示不含磺酸的芳族碳环部分与式5中的偶氮氮的连接点;Z、G¹、G²各自独立地选自H、Cl、Br、I、CN、NO₂和SO₂CH₃。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中所述含水溶液包含0.05至3g/1的表面活性剂。

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] 在纺织物基底变旧时,由于暴露于光、空气、污垢以及构成基底的纤维的天然降解,它们的颜色趋于褪色或发黄。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,来抵消纺织物基底的褪色和泛黄。存在许多洗涤剂中调整色光染料的公开。然而,配制具有调整色光染料的洗涤剂是具有挑战性的:所述组合物不仅确实需要提供良好的产品外观,而且它们还需要在处理步骤期间将调整色光染料均匀地沉积在织物上,并且在整个产品寿命周期中提供一致的色调。

发明内容

[0003] 本发明涉及衣物洗涤护理组合物,其包含0.00001重量%至0.5重量%的羧化物染料,所述羧化物染料具有式I的结构:

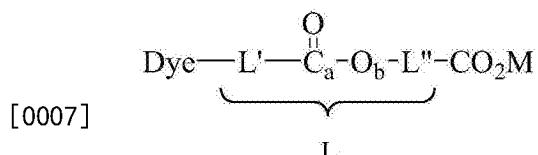


[0004]

式 I

[0005] 其中D为染料部分,所述染料部分选自苯并二呋喃、次甲基、三苯甲烷、萘酰亚胺、吡唑、萘醌、蒽醌、及单偶氮和二偶氮染料、以及它们的混合物,偶氮染料是尤其优选的,其中化合物D-H于甲醇溶液中在400nm至750nm波长范围内的 λ_{max} 处优选具有大于约1000L/mol/cm的最大消光系数,在约540nm至约630nm波长范围内的 λ_{max} 处优选具有约20,000至约100,000L/mol/cm的最大消光系数,并且在约560nm至约610nm波长范围内的 λ_{max} 处最优选具有约20,000至约65,000L/mol/cm的最大消光系数;并且L为有机连接基团,所述有机连接基团优选具有14至1000、或14至600、或28至300道尔顿的分子量,优选基本上仅由C、H和任选附加地O和/N组成,并且在起始于C(0)OM基团的羰基碳且终止于染料部分的键序列中,掺入任何-(C_a(0)-O_b)-基团,使得氧原子O_b出现于羰基碳C_a之前,优选地,L为其中任选具有醚(-O-)、和/或酯、和/或酰胺连接的C₁₋₂₀亚烷基链,所述链任选被例如-OH、-CN、-NO₂、-SO₂CH₃、-Cl、-Br取代;并且M为任何适宜的抗衡离子,通常为氢、钠或钾离子。

[0006] 在本发明的一个方面,L可具有式2:



式 2

[0008] 本发明还包括处理纺织物的方法,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羧化物染料的含水溶液来处理所述纺织物;以及(ii)漂洗并干燥所述纺织物,所述羧化物染料包括具有上式I的结构的染料。

具体实施方式

[0009] 定义

[0010] 如本文所用,术语“烷氧基”旨在包括C1-C8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。

[0011] 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C1-C18烷基,并且在一个方面包括C1-C6烷基。

[0012] 如本文所用,除非另外指明,术语“芳基”旨在包括C3-C12芳基。

[0013] 如本文所用,除非另外指明,术语“芳基烷基”旨在包括C1-C18烷基,并且在一个方面包括C1-C6烷基。

[0014] 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。

[0015] 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。

[0016] 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。

[0017] 如本文所用,“纤维质基底”旨在包括按重量计由至少大半纤维素构成的任何基底。纤维素可存在于木、棉、亚麻、黄麻和大麻中。纤维质基底可采取粉末、纤维、纸浆和由粉末、纤维和纸浆形成的制品的形式。纤维素纤维无限制地包括棉、人造丝(再生纤维素)、乙酸酯类(乙酸纤维素)、三乙酸酯类(三乙酸纤维素)以及它们的混合物。由纤维素纤维形成的制品包括诸如织物的纺织物制品。由纸浆形成的制品包括纸。

[0018] 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。

[0019] 如本文所用,噻吩偶氮羧化物染料的“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。

[0020] 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。

[0021] 如本文所用,当用于权利要求中时,冠词诸如“一个”和“一种”被理解为是指一种或多种受权利要求书保护的或所述的物质。

[0022] 如本文所用,术语“包括”和“包含”旨在是非限制性的。

[0023] 如本文所用,术语“固体”包括颗粒、粉末、棒状和片剂产品形式。

[0024] 如本文所用,术语“流体”包括液体、凝胶、糊剂和气体产品形式。

[0025] 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。

[0026] 除非另外指明,所有百分比和比率按重量计算。除非另外指明,所有百分比和比率均基于总组合物计算。

[0027] 染料

[0028] 适宜的染料选自具有式1的结构的羧化物染料:

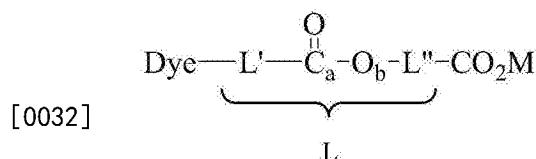


[0029]

式 1

[0030] 其中D为染料部分,所述染料部分选自苯并二呋喃、次甲基、三苯甲烷、萘酰亚胺、吡唑、萘醌、蒽醌、及单偶氮和二偶氮染料、以及它们的混合物,偶氮染料是尤其优选的,其中化合物D-H于甲醇溶液中在400nm至750nm波长范围内的 λ_{max} 处优选具有大于约1000L/mol/cm的最大消光系数,在约540nm至约630nm波长范围内的 λ_{max} 处优选具有约20,000至约100,000L/mol/cm的最大消光系数,并且在约560nm至约610nm波长范围内的 λ_{max} 处最优选具有约20,000至约65,000L/mol/cm的最大消光系数;并且L为有机连接基团,所述有机连接基团优选具有14至1000、或14至600、或28至300道尔顿的分子量,优选基本上仅由C、H和任选附加地O和/N组成,并且在起始于C(0)OM基团的羰基碳且终止于染料部分的键序列中,掺入任何-(C_a(0)-O_b)-基团,使得氧原子O_b出现于羰基碳C_a之前,优选地,L为其中任选具有醚(-O-)、和/或酯、和/或酰胺连接的C₁₋₂₀亚烷基链,所述链任选被例如-OH、-CN、-NO₂、-SO₂CH₃、-Cl、-Br取代;并且M为任何适宜的抗衡离子,通常为氢、钠或钾离子。

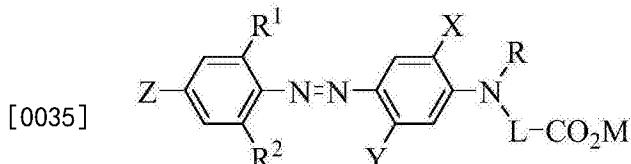
[0031] 在本发明的一个方面,L可具有式2:



式 2

[0033] 作为L的例子,可提及的是亚乙基、亚丙基、四亚甲基、六亚甲基、亚异丙基、十亚甲基、十六亚甲基、和-(CH₂CH₂O)_n-CH₂-_n,其中n为1至9。

[0034] 在一个优选的实施例中,所述羧化物染料具有式3的结构:

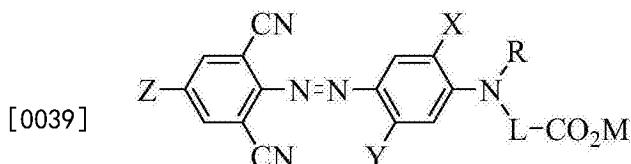


式 3

[0036] 其中R为其中任选具有醚(-O-)、和/或酯、和/或酰胺连接的C1-20或C2-12烷基链,所述链任选被例如-OH、-CN、-NO₂、-SO₂CH₃、-Cl、-Br取代;R¹和R²独立地选择,并且可为氢,但是优选各自独立地选自吸电子基团如-CN、-NO₂、-SO₂CH₃、-Cl、-Br;Z为吸电子基团,优选选自氰基、氨磺酰基、N:N-二乙基氨磺酰基、N-乙基氨磺酰基、三氟甲基、乙基磺酰基、硝基、N-甲基氨磺酰基、氯、溴,最优先地,Z为硝基;Y为氢、低级(C1-4)烷基、卤素、-NHCOR,优选H、CH₃、-Cl;X为氢、低级(C1-4)烷氧基、和卤素,优选H、甲氧基、乙氧基和-Cl。

[0037] 作为低级(C1-4)烷基和/或烷氧基(C1-4)基团的例子,可提及的是甲基、乙基、正丙基、和正丁基、乙氧基和甲氧基。作为由R表示的任选取代的低级(C1-4)烷基基团的例子,可提及的是羟基低级烷基如β-羟乙基,氰基低级烷基如β-氰基乙基、低级烷氧基低级烷基如β-(甲氧基或乙氧基)乙基和-甲氧基丙基,芳基低级烷基如苄基和β-苯基乙基,低级烷氧羰基低级烷基如β-甲氧基羰基乙基,和酰氧基低级烷基如β-乙酰氧基乙基。

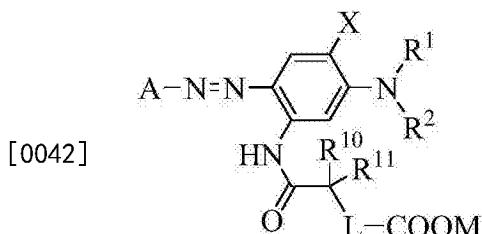
[0038] 所述染料可包括具有式4的染料,其中Z、R、X、Y和L基团如上定义:



式 4

[0040] 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。

[0041] 在另一个方面,所述羧化物染料可具有下列结构:



式 5

[0043] 其中A为芳族部分,优选不含磺酸的芳族部分,其选自取代的碳环和取代的杂环部分;X独立地选自H、R⁶、OR⁶、Cl、Br、以及它们的混合物,其中R⁶独立地选自H、C₁-C₄烷基、以及它们的混合物;每个R¹⁰和R¹¹独立地选自H和C₁-C₁₆烷基或烯基;优选地,R¹⁰和R¹¹中至少一个为H,更优选二者均为H;M为H或电荷平衡阳离子,并且L为有机连接基团,所述有机连接基团优选具有14至1000、或14至600、或14至300道尔顿的分子量,优选基本上仅由C、H和任选附加地O和/N组成。R¹和R²独立地选择,并且可为任何具有一个或多个碳原子的适宜取代基,

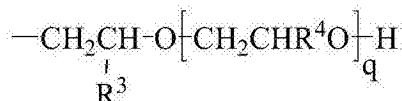
并且将实现本发明的目的。可连接至染料基团的典型此类取代基为羟基亚烷基、聚合的环氧化物如聚亚烷基氧化物、以及它们的共聚物。在一个方面，优选聚合物取代基。在此方面，可用于提供本发明着色剂的聚亚烷基氧化物及其共聚物无限制地为聚环氧乙烷，聚环氧丙烷，聚环氧丁烷，聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚环氧丁烷的共聚物，以及其它共聚物，包括嵌段共聚物，其中大部分的聚合物取代基为聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和/或聚环氧乙烷。此外，此类取代基一般具有44至约2500，优选约88至约1400范围内的平均分子量，但是不应受限于此。

[0044] 在式5的一个实施例中，可选择R¹和R²，使得：

[0045] a) R¹和R²可独立地选自[(CH₂CR'HO)_x(CH₂CR''HO)_yH]，其中R'选自H、CH₃、CH₂O(CH₂CH₂O)_zH、以及它们的混合物；其中R''选自：H、CH₂O(CH₂CH₂O)_zH、以及它们的混合物；其中x+y≤10，优选≤5；其中y≥1；并且其中z=0至5；

[0046] b) R¹=C₁₋₁₂烷基、C₆₋₁₀芳基、C_{7-C22}芳基烷基，并且R²=[(CH₂CR'HO)_x(CH₂CR''HO)_yH]，其中R'和R''如上定义；其中x+y≤20，优选≤10；其中y≥1；并且其中z=0至5；

[0047] c) R¹和R²独立地选自任选包含一个或多个醚、酯、氰基或酰胺部分的直链或支化C_{1-C12}烷基，C₆₋₁₀芳基，任选包含一个或多个醚、酯、氰基或酰胺部分的C_{7-C22}芳基烷基，和式6：



式 6

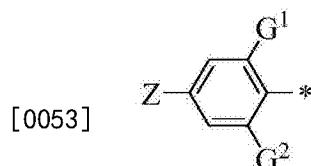
[0048] 其中每个R³选自苯基和-CH₂OR⁵；每个R⁴选自H、C_{1-C4}烷基、以及它们的混合；优选地，R⁴为H或甲基，甚至更优选为H；其中q为0至50，优选1-25，甚至更优选1-10的整数；并且其中每个R⁵选自C_{1-C16}直链或支化烷基、C_{6-C14}芳基、和C_{7-C16}芳基烷基；优选地，R⁵选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、己基、2-乙基己基、辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、苯基、苄基、2-苯乙基、萘基、以及它们的混合；

[0049] 在式5的另一个实施例中，可选择R¹和R²，使得：

[0050] (a) R¹和R²独立地选自H、C₆H₁₁、或任选取代的其中任选具有醚(-O-)或酯连接基的C_{2-C12}烷基链，所述链任选被Cl、Br、OH、CN、NO₂、SO₂CH₃、以及它们的混合物取代，前提条件是R¹和R²中不超过一个为H；

[0051] (b) R¹为CH₂CH₂R⁷，并且R²为CH₂CH₂R⁸，并且R⁷和R⁸独立地选自：H、CN、OH、C₆H₅、-OCOR⁹、和-COOR⁹，其中每个R⁹独立地选自：芳基和烷基，优选C₆H₅或C₁₀H₇芳基或C_{1-C8}烷基。

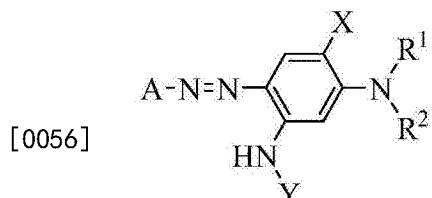
[0052] 在羧化物染料的一个优选的实施例中，式5中的A基团为具有下式7的不含磺酸的芳族碳环部分：



式 7

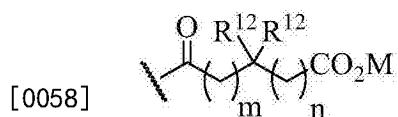
[0054] 其中星号表示不含磺酸的芳族碳环部分与式5中的偶氮氮的连接点；Z、G¹、G²各自独立地选自H、Cl、Br、I、CN、NO₂、SO₂CH₃、以及它们的混合物，Z优选为NO₂。

[0055] 在本发明的一个优选的实施例中,增白剂由式8表示:



式 8

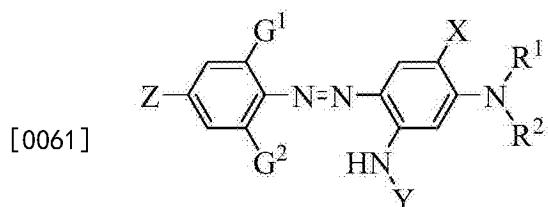
[0057] 其中A、X、R¹和R²如上式5定义;Y为由式9表示的有机基团



式 9

[0059] 其中M为H或电荷平衡阳离子;指数m为0、1、2或3;指数n为0、1、2或3;m+n之和为1、2或3;每个R¹²独立地选自H和C₁-C₁₈烷基、C₂-C₁₈烯基、C₇-C₁₈芳基烷基或烷芳基、以及C₆-C₁₀芳基,所述R¹²基团任选包含一个或多个醚和/或羟基部分。在某些优选的实施例中,至少一个R¹²不为H。

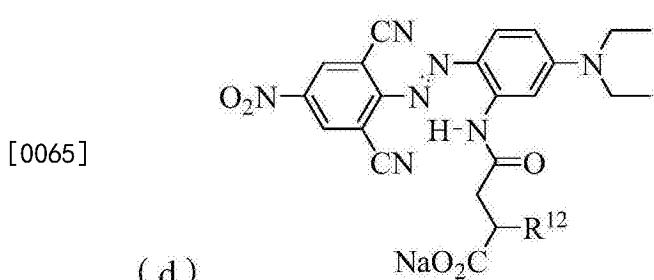
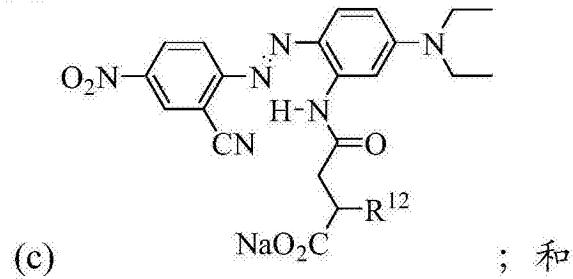
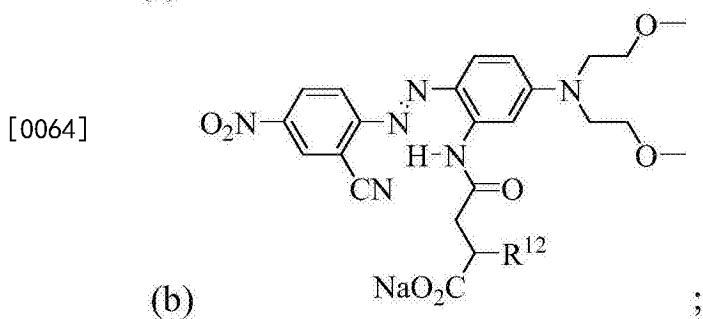
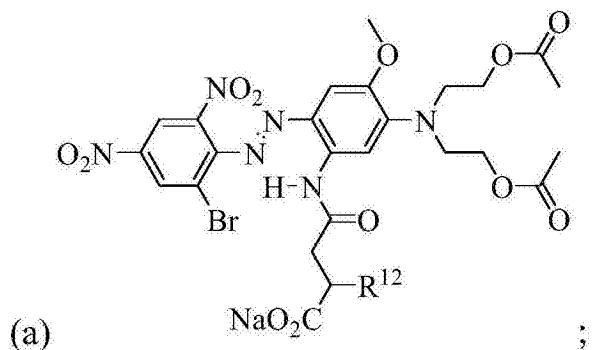
[0060] 在又一方面,本发明的增白剂可由下列结构表征:



式 10

[0062] 其中Z、G¹、G²、X、Y以及R¹和R²如上定义。

[0063] 适用于本发明的羧化物染料的非限制性例子由下列结构(a)至(d)示出:

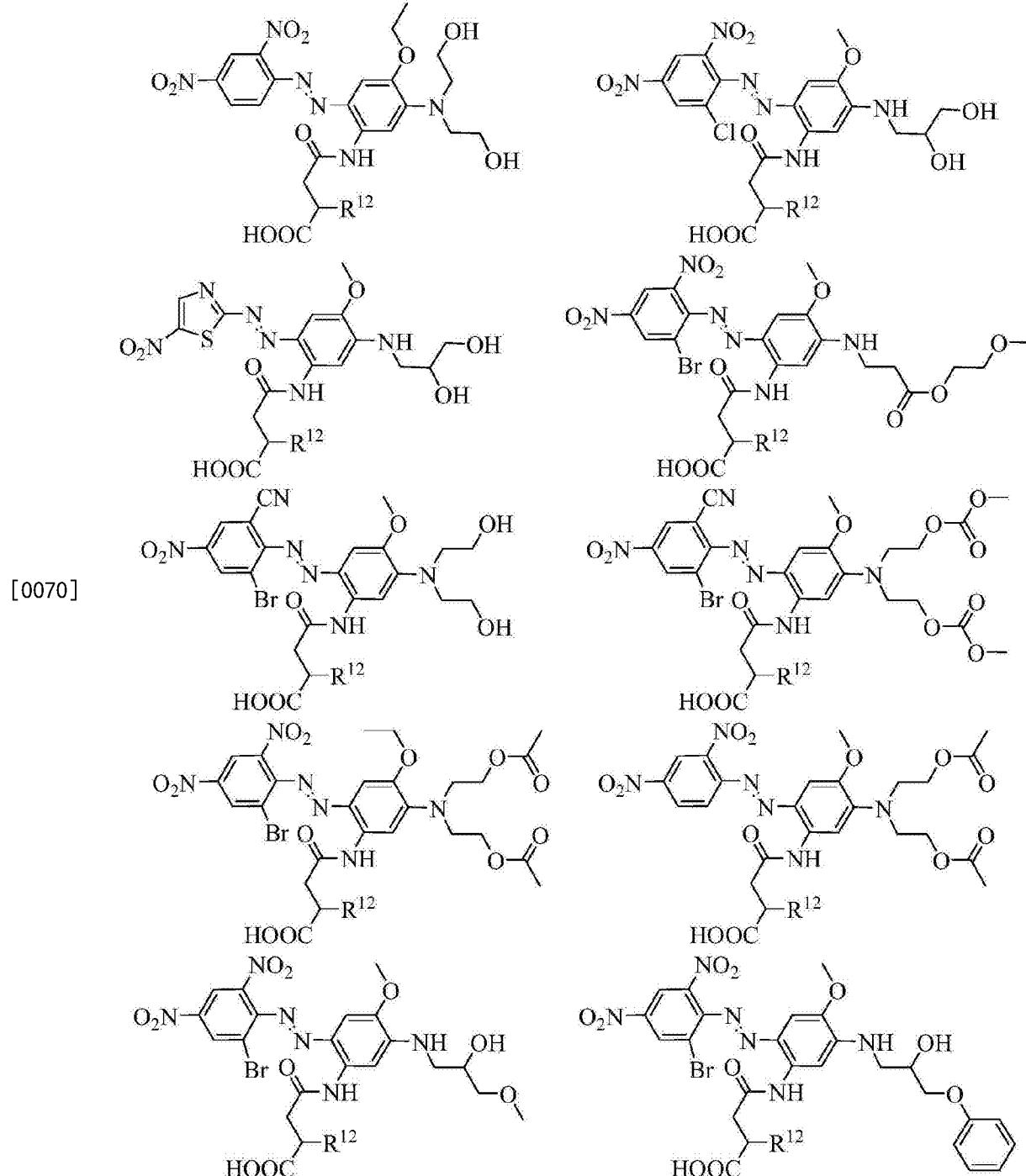


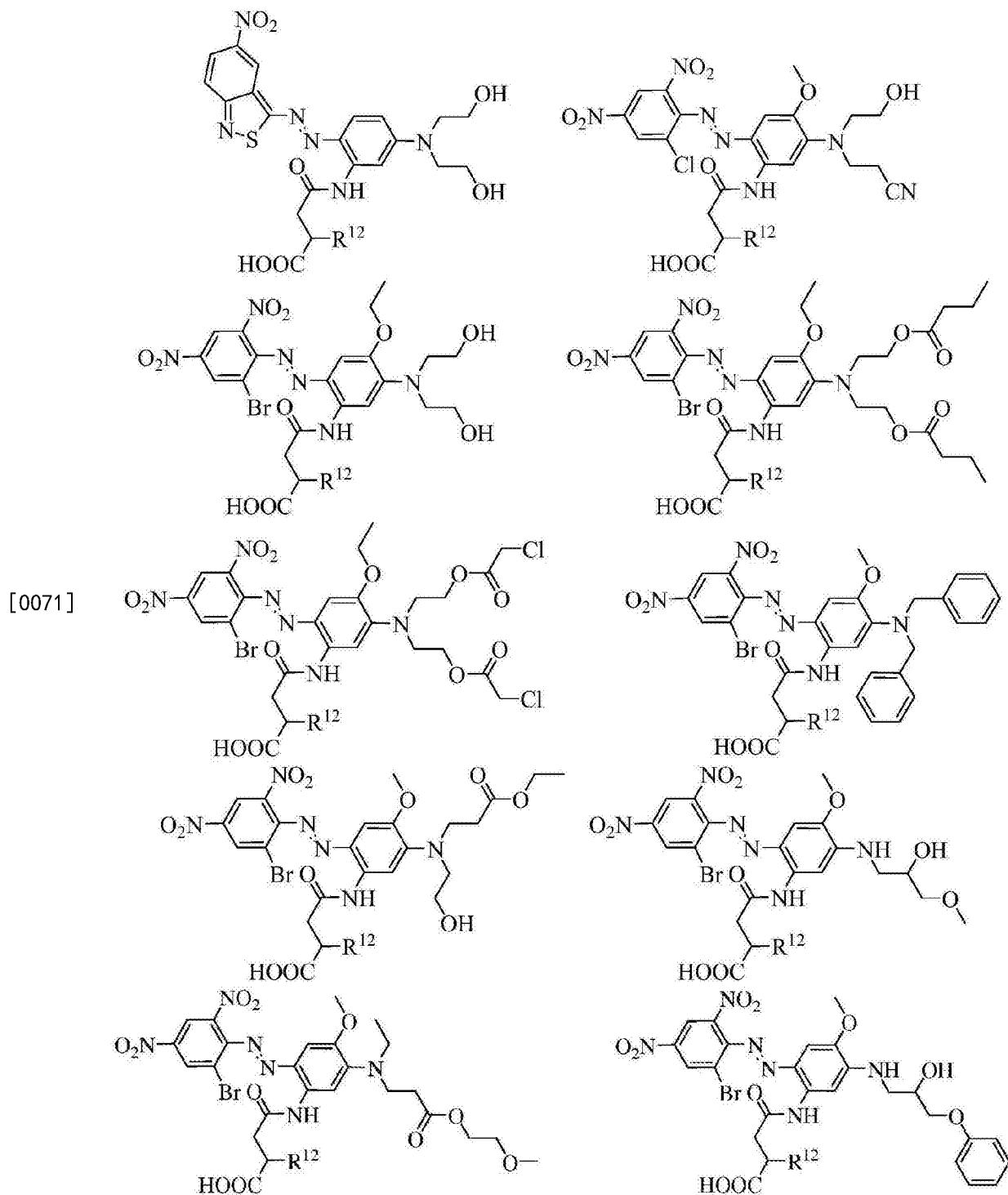
[0066] 其中每个R¹²独立地选自H和C₁-C₁₈烷基、C₂-C₁₈烯基、C₇-C₁₈芳基烷基或烷芳基、以及C₆-C₁₀芳基，所述R⁶基团任选包含一个或多个醚和/或羟基部分。R¹²可优选不为H。

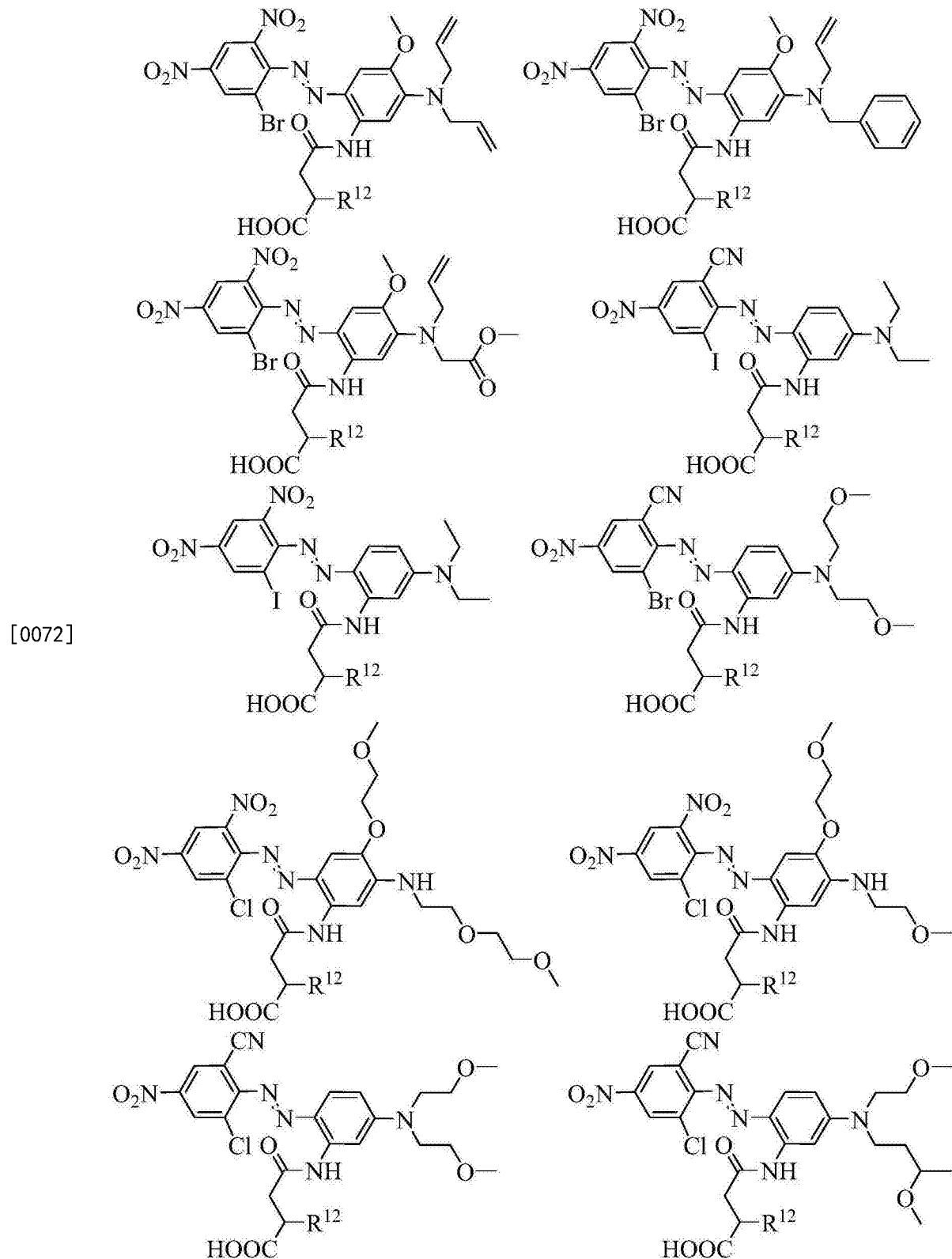
[0067] 本发明中适用于形成Y部分的尤其优选的酸酐包括但不限于下列这些：3-(2-丁烯-1-基)二氢-2,5-呋喃二酮；3-(2-己烯-1-基)二氢-2,5-呋喃二酮；二氢-3-(2-辛烯-1-基)-2,5-呋喃二酮；二氢-3-(2,7-辛二烯-1-基)-2,5-呋喃二酮；二氢-3-(2-壬烯-1-基)-2,5-呋喃二酮；3-(2-癸烯-1-基)二氢-2,5-呋喃二酮；3-(2E)-2-十二烯-1-基二氢-2,5-呋喃二酮；二氢-3-(2-十四烯-1-基)-2,5-呋喃二酮；3-(2-十六烯-1-基)二氢-2,5-呋喃二酮；二氢-3-(2-十八烯-1-基)-2,5-呋喃二酮；3-己基二氢-3-甲基-2,5-呋喃二酮；3-己基二氢-2,5-呋喃二酮；二氢-3-(苯基甲基)-2,5-呋喃二酮；3-癸基二氢-2,5-呋喃二酮；二氢-3,3-二甲基-2,5-呋喃二酮；3-乙基二氢-2,5-呋喃二酮；二氢-3-(2-丙烯-1-基)-2,5-呋喃二酮；二氢-3-辛基-2,5-呋喃二酮；二氢-3-甲基-2,5-呋喃二酮；3-十二烷基二氢-2,5-呋喃二酮；二氢-3-苯基-2,5-呋喃二酮；和二氢-2,5-呋喃二酮。

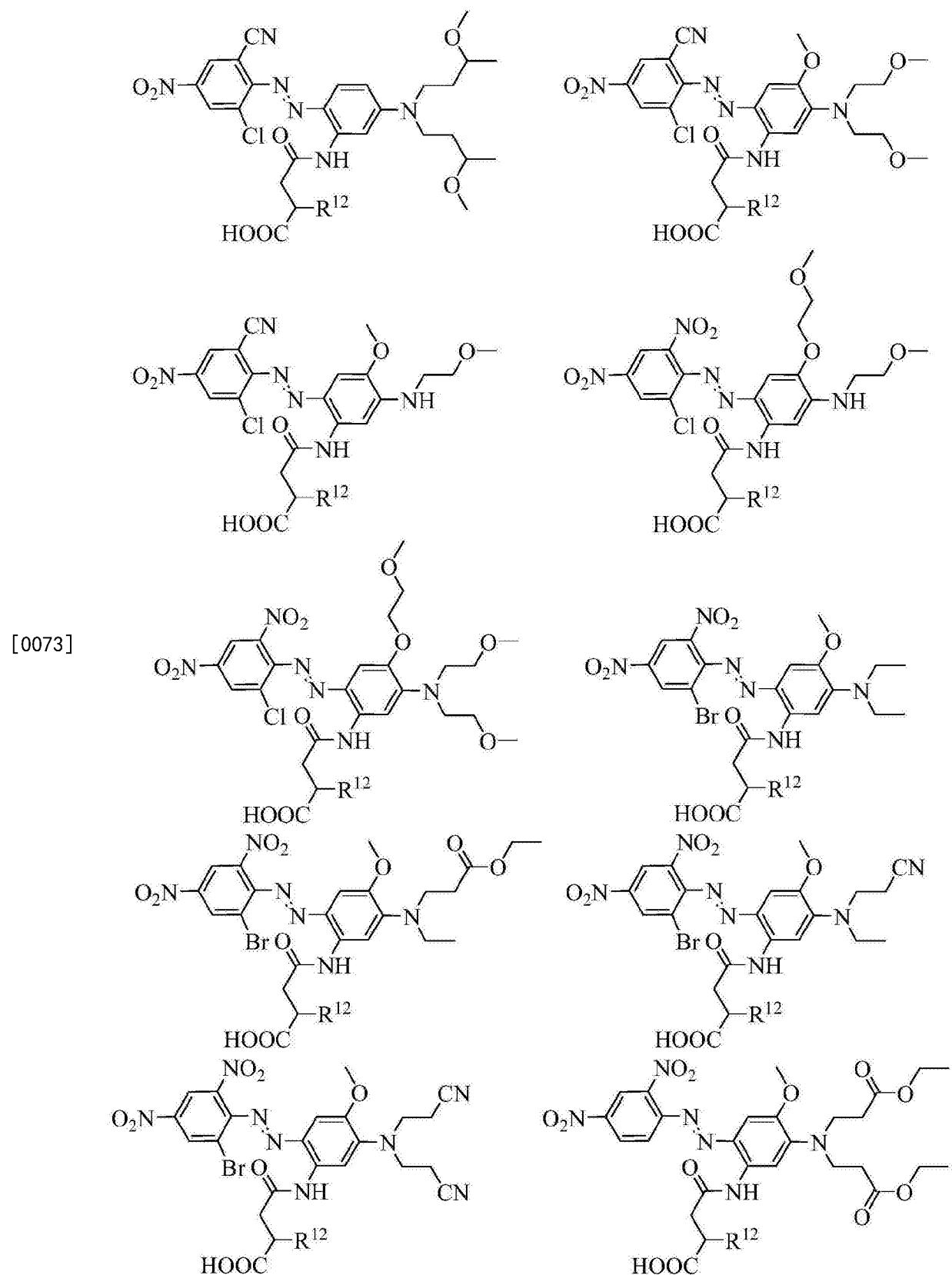
[0068] 此类适宜的酸酐可得自下列一个或多个:Sigma-Aldrich,St.Louis,MO 63178; City Chemical LLC,West Haven,CT 06516;Ryan Scientific,Inc.,Mt.Pleasant,SC 29465;TCI America,Portland,OR 97203;Aurora Fine Chemicals LLC,San Diego,CA 92126;Accel Pharmtech,LLC,East Brunswick,NJ 08816;ABI Chem,Munich,Germany;BOC Sciences,Shirley,NY 11967;ChemSampCo,Inc.,Dallas,TX 75220;Accel Pharmtech,LLC,East Brunswick,NJ,08816;和Reagent World,Inc.,Ontario,CA 91761

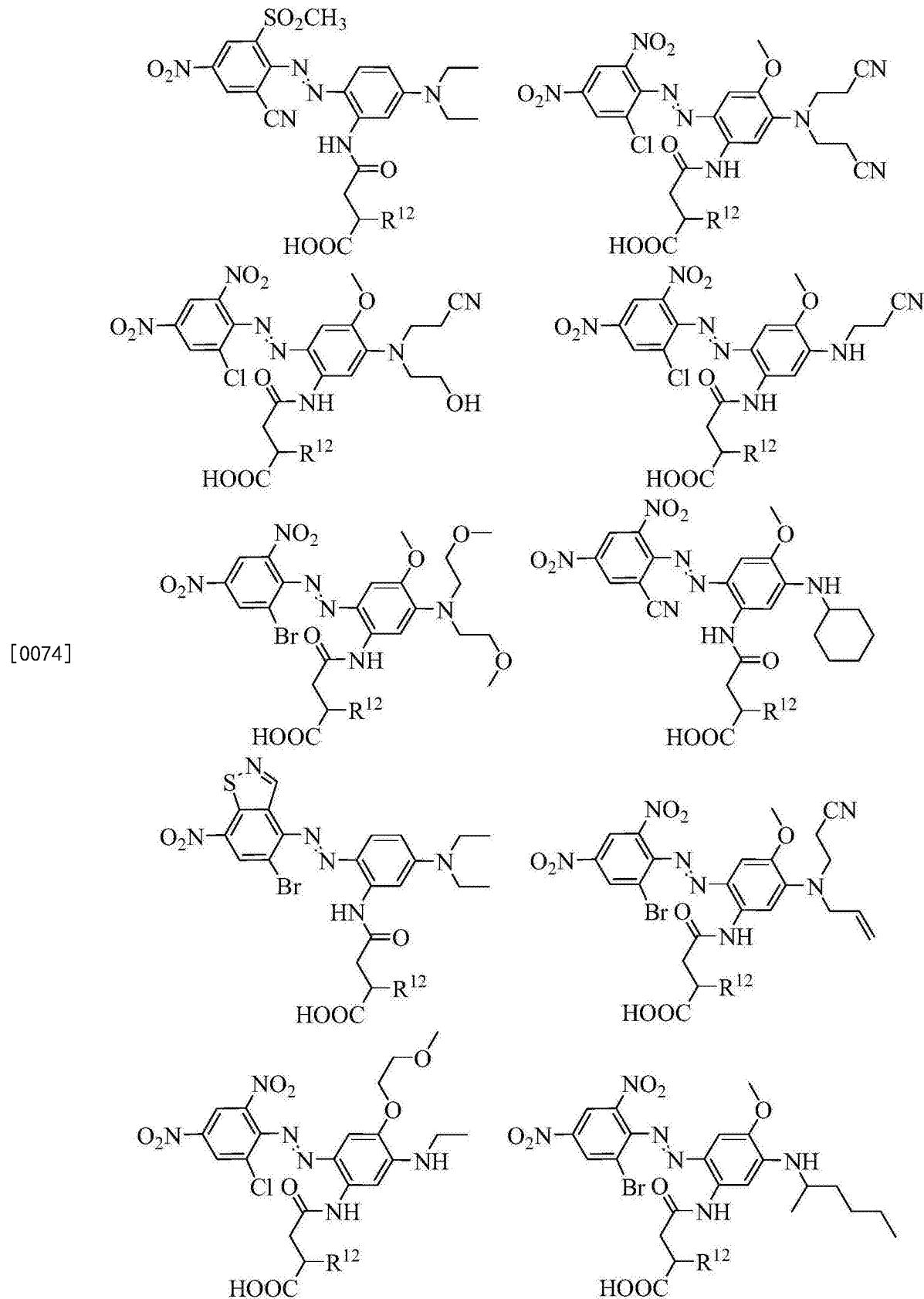
[0069] 适用于本发明的其它羧化物染料包括但不限于下文示出的那些,其中R¹²如上定义:

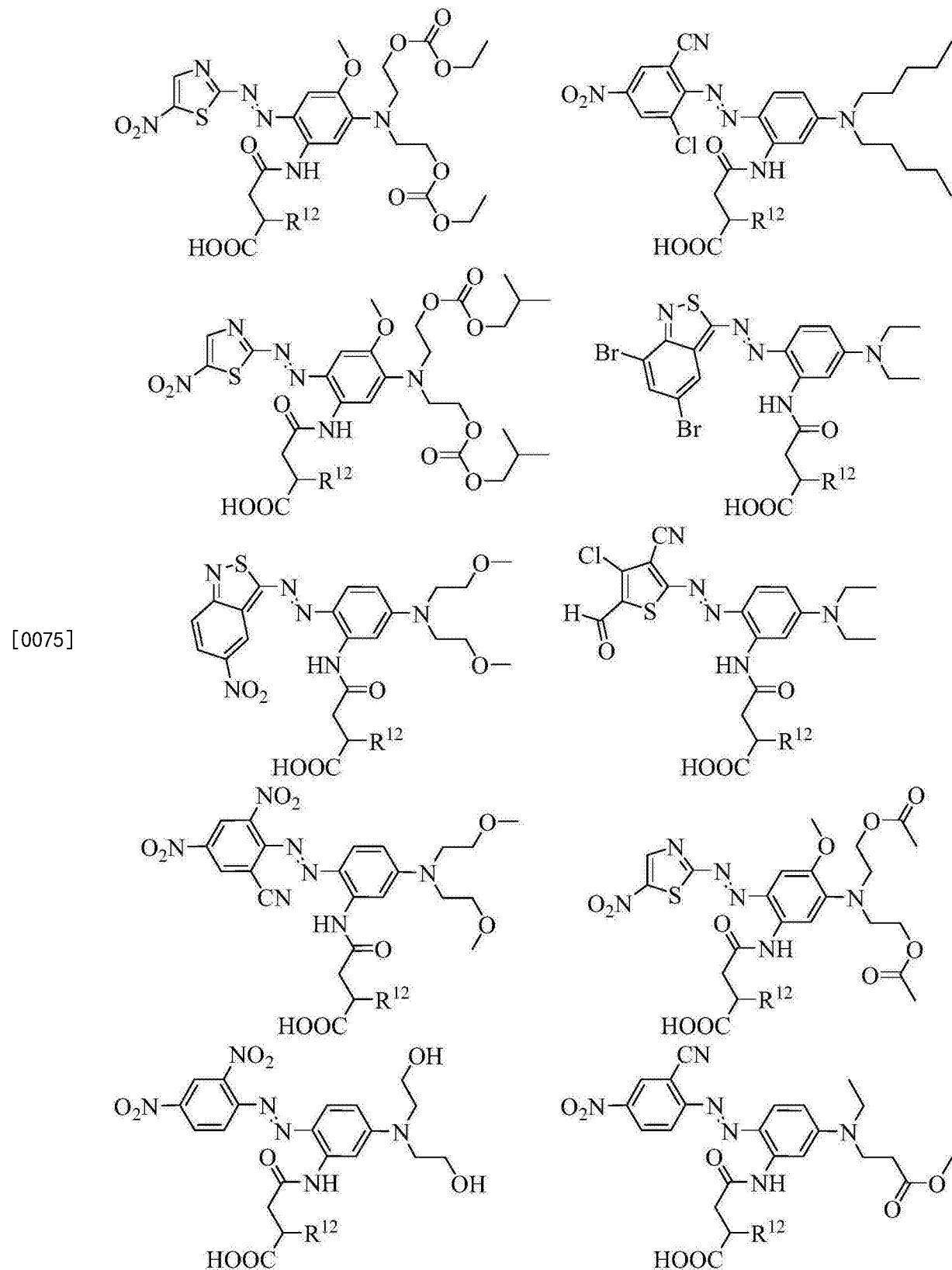


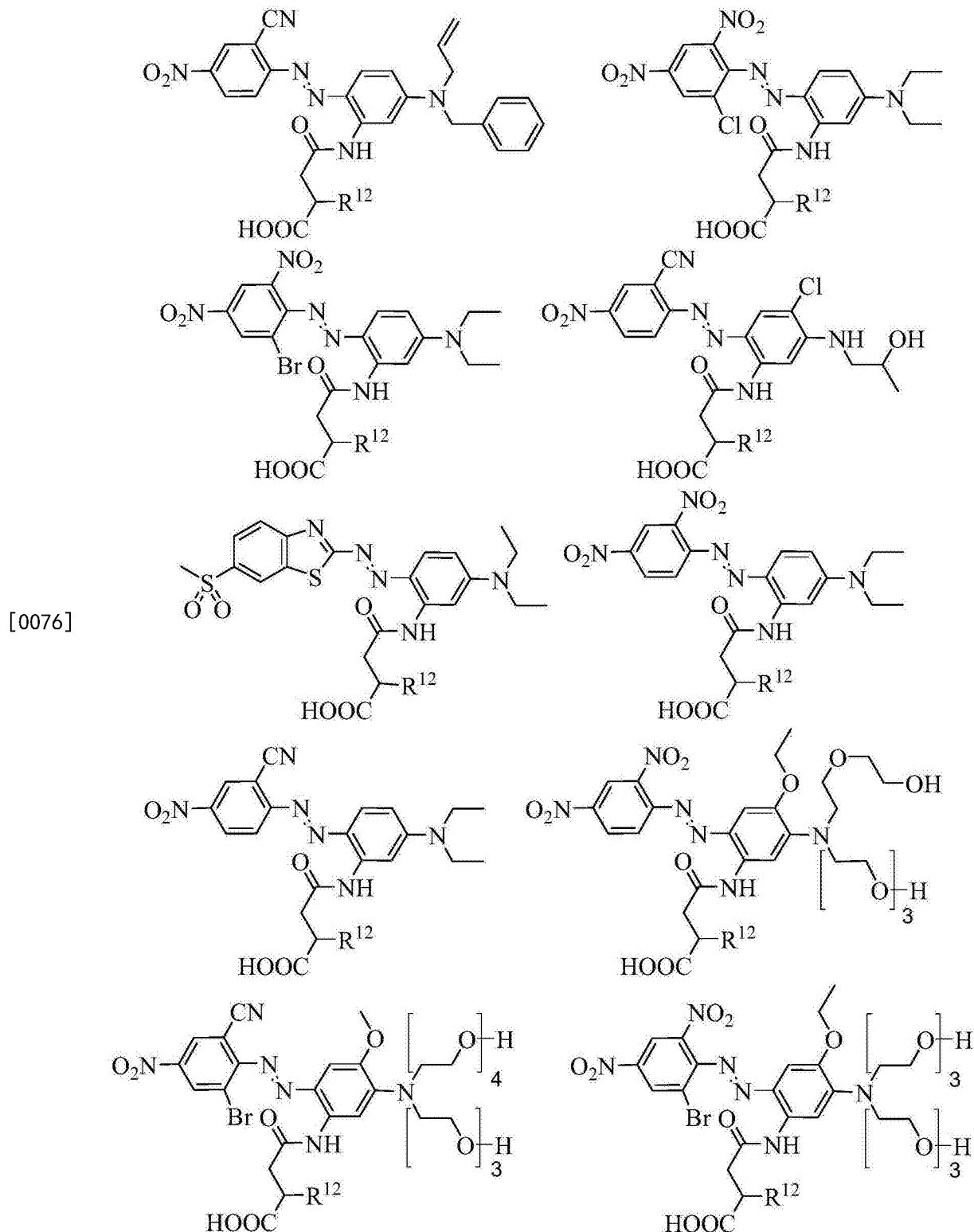


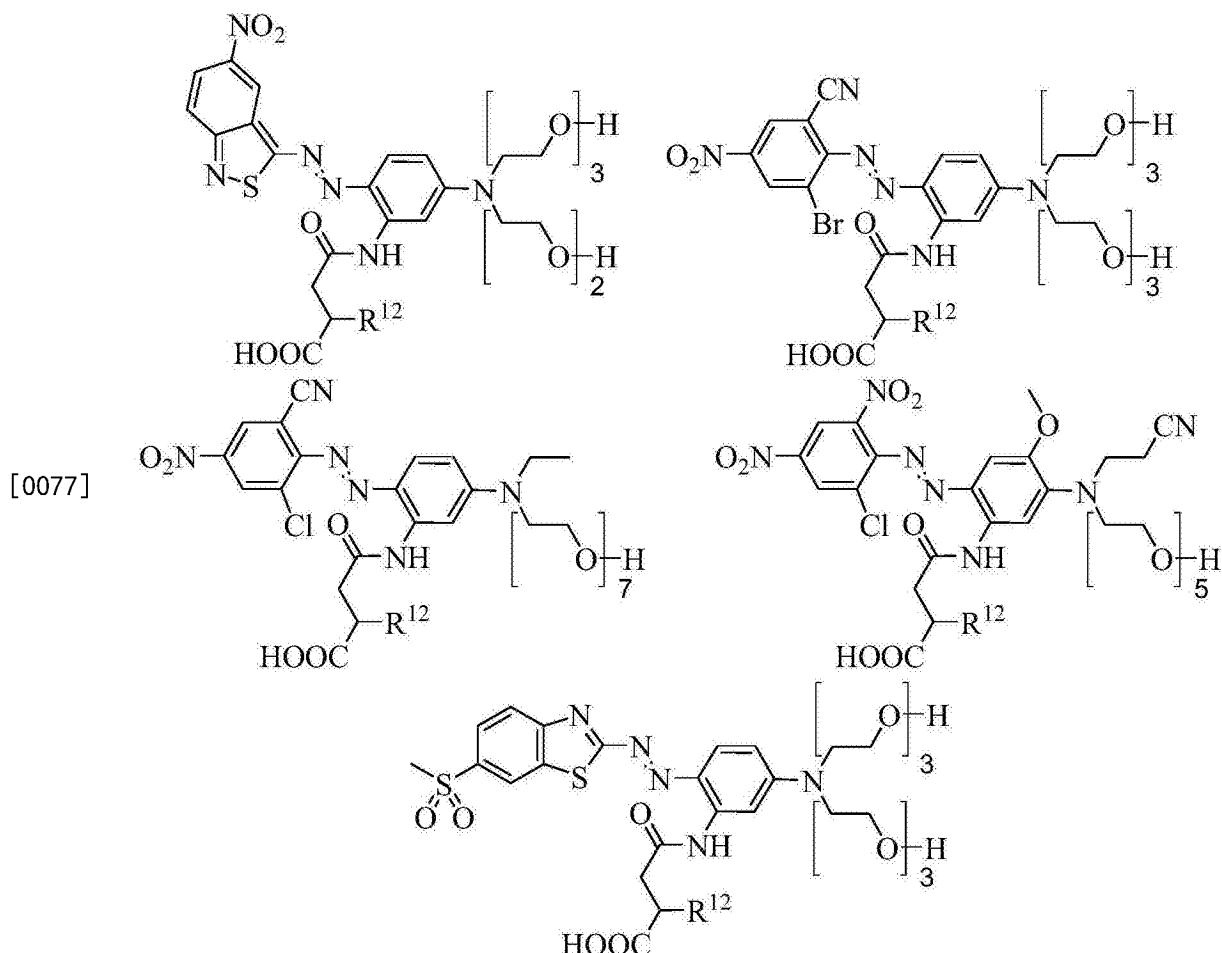








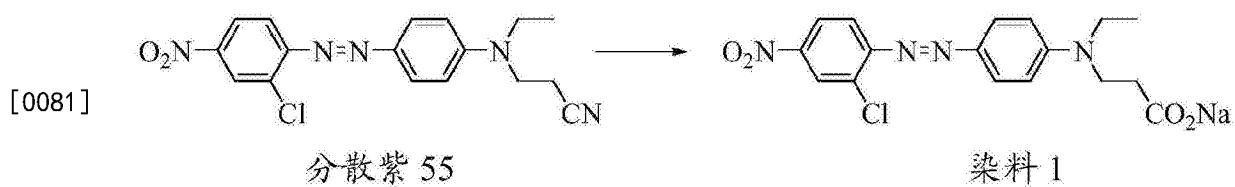




[0078] R¹²可优选不为H。

[0079] 染料合成实例

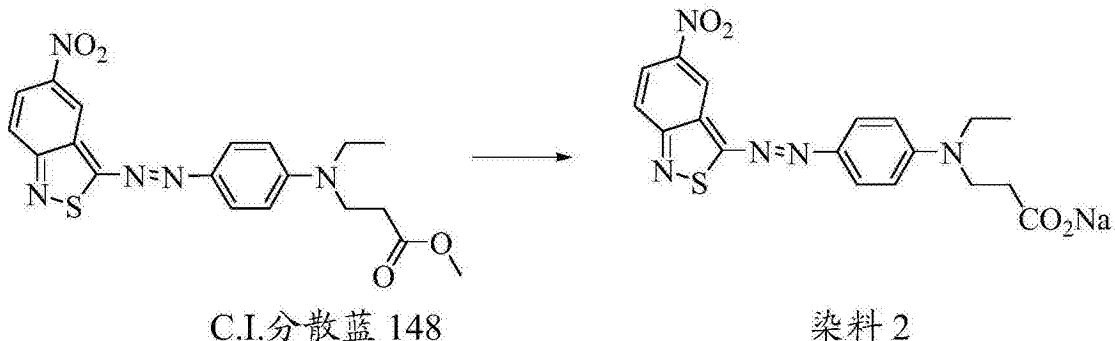
[0080] 合成实例1



[0082] 采用EP 2085434 A1实例11中公开的水解方法,然后通过用NaH的THF溶液处理(或用Na₂CO₃的水溶液处理)形成钠盐,将C.I.分散紫55(还称为分散红65)转变成染料1。产物以钠盐形式分离。

[0083] 合成实例2

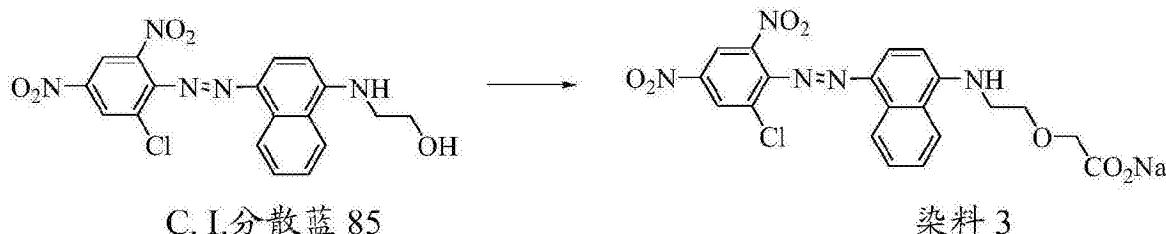
[0084]



[0085] 采用EP 2085434 A1实例6中公开的水解方法,将C.I.分散蓝148转变成染料2。产物以钠盐形式分离。

[0086] 合成实例3

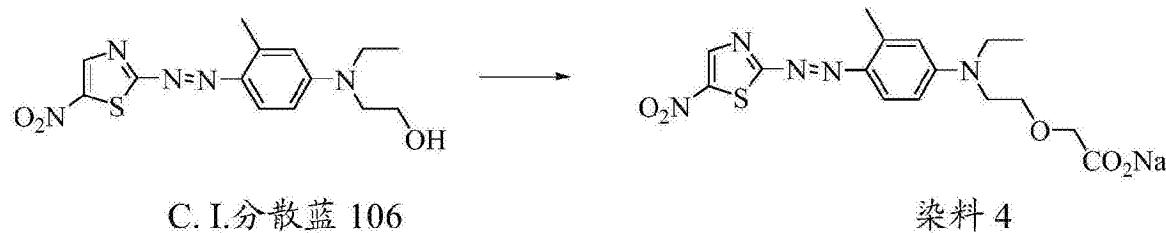
[0087]



[0088] 分别采用EP 2085434 A1实例5和6中公开的连续烷化和水解方法,将C.I.分散蓝85转变成染料3。产物以钠盐形式分离。

[0089] 合成实例4

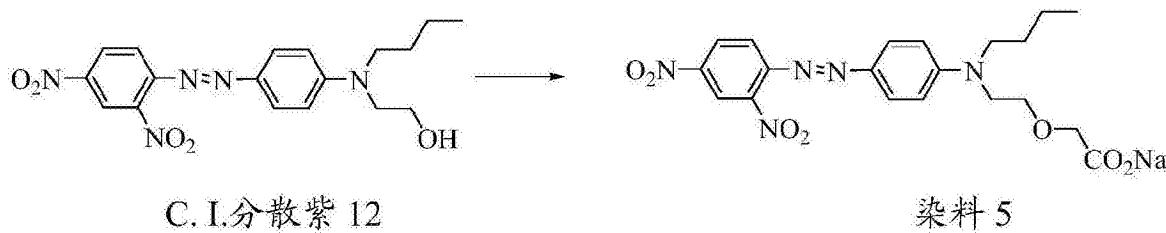
[0090]



[0091] 分别采用EP 2085434 A1实例5和6中公开的连续烷化和水解方法,将C.I.分散蓝106转变成染料4。产物以钠盐形式分离。

[0092] 合成实例5

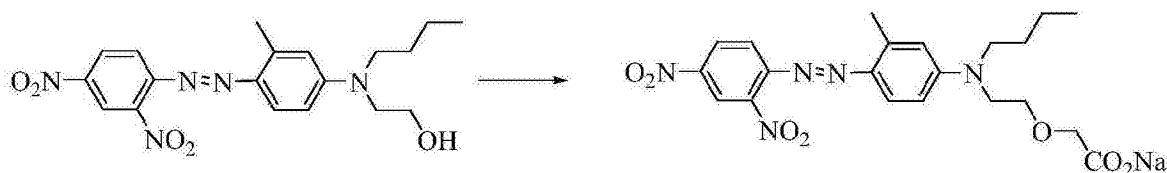
[0093]



[0094] 分别采用EP 2085434 A1实例5和6中公开的连续烷化和水解方法,将C.I.分散蓝12转变成染料5。产物以钠盐形式分离。

[0095] 合成实例6

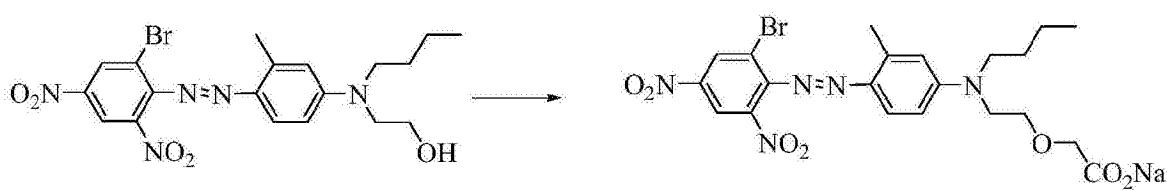
[0096]



[0097] 分别采用EP 2085434 A1实例5和6中公开的连续烷化和水解方法,将C.I.分散蓝13转变成染料6。产物以钠盐形式分离。

[0098] 合成实例7

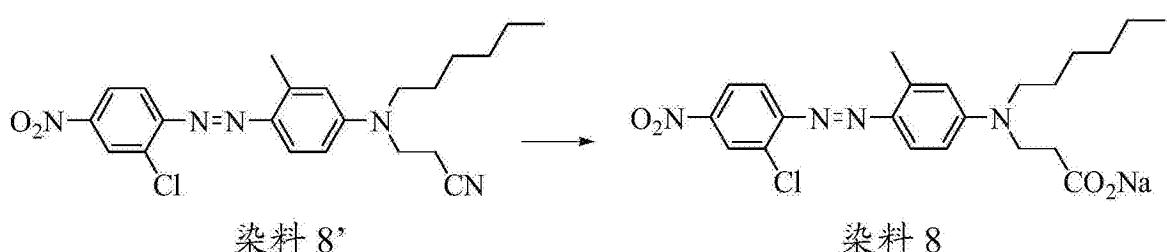
[0099]



[0100] 分别采用EP 2085434 A1实例5和6中公开的连续烷化和水解方法,将C.I.分散蓝24转变成染料7。产物以钠盐形式分离。

[0101] 合成实例8

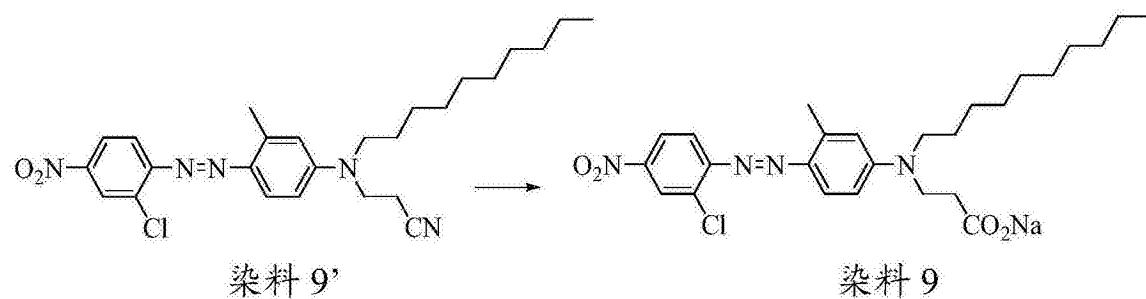
[0102]



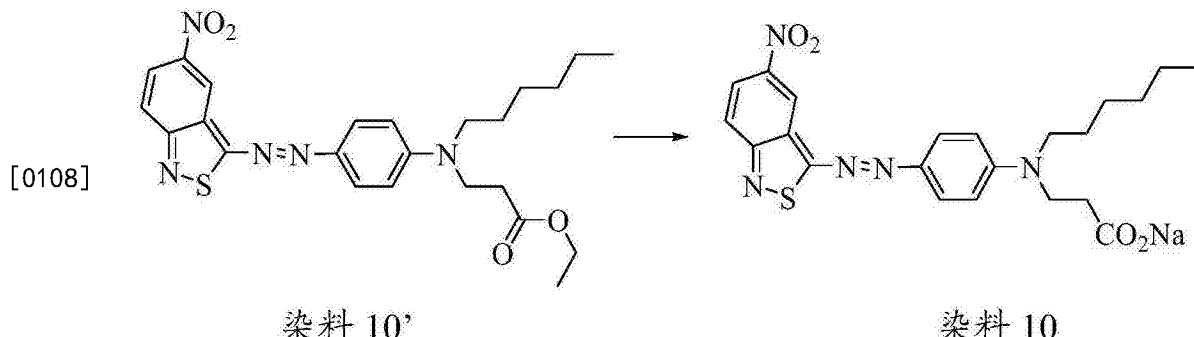
[0103] 根据美国专利3,793,305实例4中公开的方法,制备染料8',不同的是使用N-(2-氰基乙基)-N-己基间甲基苯胺替代N-(2-氰基乙基)-N-乙基间甲基苯胺。根据上文实例1中描述的方法,将染料8'转变成染料8。

[0104] 合成实例9

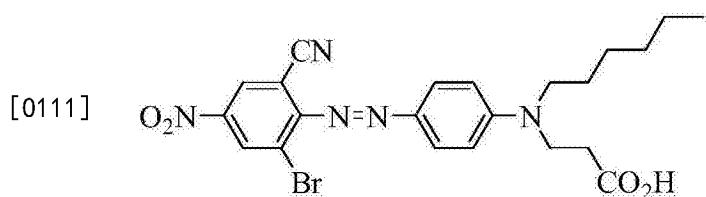
[0105]



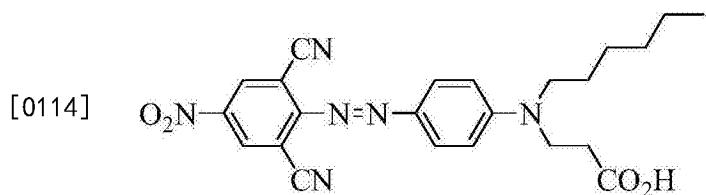
[0106] 根据实例8中描述的顺序,制备染料9,不同的是使用N-(2-氰基乙基)-N-癸基间甲基苯胺替代N-(2-氰基乙基)-N-乙基间甲基苯胺。

[0107] 合成实例10

[0109] 根据“the Journal of the Society of Dyers and Colourists”(1984,100 (10),316-19)中公开的方法制备染料10’，不同的是使用3-[(N-己基-N-苯基)氨基]丙酸乙酯替代N-乙基-N-2-(甲氧基羰基)乙基苯胺。采用EP 2085434 A1实例6中公开的水解方法，由染料10’制备染料10。产物以钠盐形式分离。

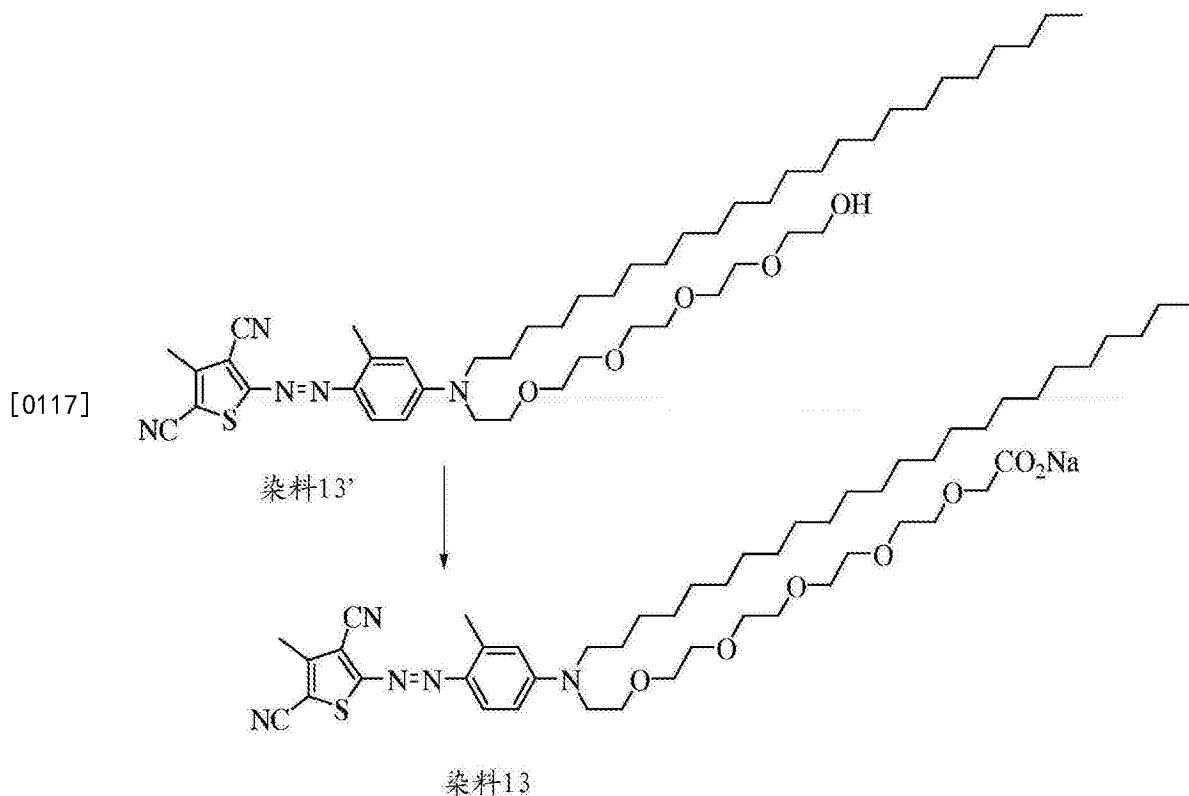
[0110] 合成实例11

[0112] 根据GB 1,428,395的实例1，使用3-[(N-己基-N-苯基)氨基]丙酸替代N-乙基-N-(β-羧乙基)-间甲基苯胺，制备染料11。

[0113] 合成实例12

[0115] 根据GB 1,428,395的实例2，使用3-[(N-己基-N-苯基)氨基]丙酸替代N-乙基-N-(β-羧乙基)-间甲基苯胺，制备染料12。

[0116] 合成实例13



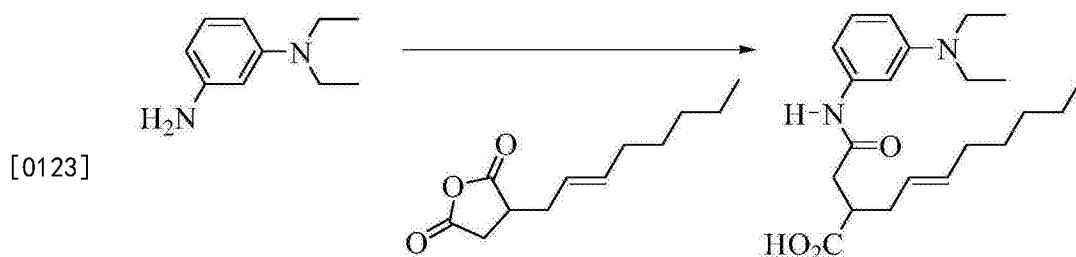
[0118] 根据WO 2011/17719 A2中所述的方法,使用15-(3-甲基苯基)-3,6,9,12-四氧杂-15-氮杂二十四烷-1-醇(根据WO 2011/017719 A2中公开的用于制备15-(3-甲基苯基)-3,6,9,12-四氧杂-15-氮杂十七烷-1-醇的方法制得),制备染料13',不同的是由N-辛基间甲基苯胺替代N-乙基间甲基苯胺。分别采用EP 2085434 A1实例5和6中公开的连续烷化和水解方法,将染料13'转变成染料13。产物以钠盐形式分离。

[0119] 合成实例14

[0120] 合成染料C(式5)

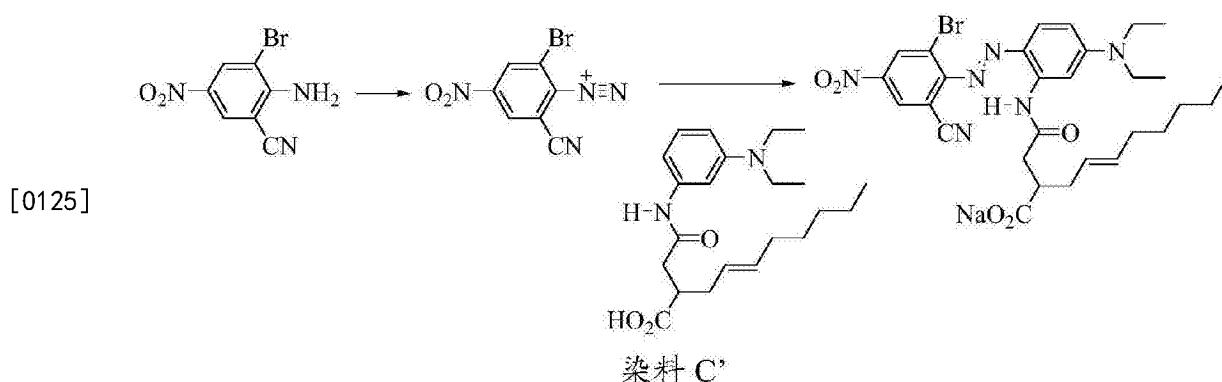


[0122] 根据美国专利3,943,120第10栏指导3中所述的通法,用二氢-3-(2-辛烯-1-基)-2,5-呋喃二酮(购自TCI America Fine Chemicals,Portland,OR,97203)酰化N,N-二乙基1,3-苯二胺(购自BOC Sciences,Shirley,NY,11967),提供下文偶联化合物IV(示出主要的区域异构体)。



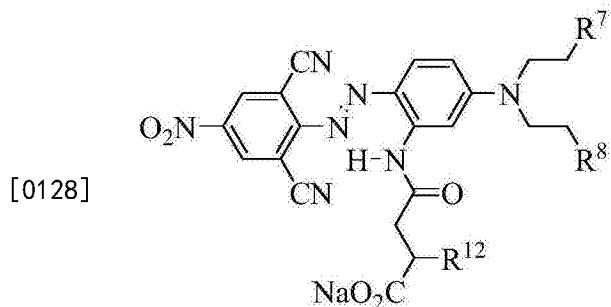
化合物 IV

[0124] 预计有微量的由氨基进攻酸酐位阻更大的羰基造成的杂质。该杂质可被移除,或它可被携带传递,形成少量第二染料,反映与所示主要区域异构体一起存在的微量区域异构体。根据“Dyes and Pigments”(1994,24(3))第207页章节2.1中I.1制备所述的方法,用2-溴-4-硝基-6-氰基苯胺替代对硝基苯胺,并且用得自上文的化合物IV替代染料I.2,然后任选中和获得钠盐,制备染料C的前体染料C'。



[0126] 根据“Dyes and Pigments”(1994,24(3))第207页中染料I.9制备所述的方法,用染料C'替代染料I.2,制备染料C。

[0127] 染料C可由下文式11表示:



式 11

[0129] 其中R⁷和R⁸各自为H,并且R¹²为辛-2-烯-1-基。可易于通过例如如上文所公开的用优选酸酐替代二氢-3-(2-辛烯-1-基)-2,5-呋喃二酮,或通过用任何其它适宜的1,3-苯二胺替代N,N-二乙基1,3-苯二胺,制备符合该式的其它染料。

[0130] 适于替代N,N-二乙基1,3-苯二胺的1,3-苯二胺包括但不限于N1-丁基-N1-丙基-1,3-苯二胺;N1-乙基-N1-[2-(1-甲基乙氧基)乙基]-1,3-苯二胺;5-[(3-氨基苯基)乙基氨基]-戊腈;3-[(3-氨基苯基)(2-甲氧基乙基)氨基]-丙腈;4-[(3-氨基苯基)丙基氨基]-丁腈;N-(3-氨基苯基)-N-乙基-β-丙氨酸,甲酯;N1-(3-甲氧基丙基)-N1-丙基-1,3-苯二胺;

3-[(3-氨基苯基)乙基氨基]-N-甲基丙酰胺; N1-乙基-N1-(3-甲氧基丙基)-1,3-苯二胺; N1-(3,3-二甲基丁基)-N1-乙基-1,3-苯二胺; N1-(2-甲氧基乙基)-N1-丙基-1,3-苯二胺; N1-乙基-N1-戊基-1,3-苯二胺; N1-乙基-N1-(2-苯乙基)-1,3-苯二胺; N1-(2-苯乙基)-N1-丙基-1,3-苯二胺; N1-乙基-N1-辛基-1,3-苯二胺; 4-[(3-氨基苯基)乙基氨基]丁酸, 甲酯; N1-[2-(3-甲基丁氧基)乙基]-N1-丙基-1,3-苯二胺; 1 N1-庚基-N1-丙基-1,3-苯二胺; N1-乙基-N1-庚基-1,3-苯二胺; N1-乙基-N1-[2-(3-甲基丁氧基)乙基]-1,3-苯二胺; N1-乙基-N1-(3-苯基丙基)-1,3-苯二胺; 5-[(3-氨基苯基)丙基氨基]戊腈; N1-(2-甲氧基乙基)-N1-(3-甲氧基丙基)-1,3-苯二胺; N1-(2-乙氧基乙基)-N1-丙基-1,3-苯二胺; 3-[(3-氨基苯基)乙基氨基]丙腈; N1-乙基-N1-(2-甲氧基乙基)-1,3-苯二胺; 4-乙氧基-N3,N3-二乙基-1,3-苯二胺; N1-乙基-N1-丙基-1,3-苯二胺; N1-丁基-N1-乙基-1,3-苯二胺; 4-氯-N3,N3-二乙基-1,3-苯二胺; N1,N1-二丙基-1,3-苯二胺; N1,N1-二丁基-1,3-苯二胺; N1,N1-二(2-甲氧基乙基)-1,3-苯二胺; 2,2'-[(3-氨基苯基)亚氨基]双乙醇, 1,1'-二苯甲酸酯; 4-[(3-氨基苯基)乙基氨基]丁腈; N3,N3-二乙基-4-甲氧基-1,3-苯二胺、以及它们的混合物。

[0131] 适于替代N,N-二乙基1,3-苯二胺的其它1,3-苯二胺包括但不限于根据US 5,135,972第28栏第25-45行制得的 α,α' -[(3-氨基苯基)亚氨基]二-2,1-乙二基]二[ω -羟基]聚(氨基-1,2-乙二基); N1-甲基-N1-(苯基甲基)-1,3-苯二胺; N1-(2-甲氧基乙基)-N1-甲基-1,3-苯二胺; 7-氨基-3,4-二氢-1(2H)-喹啉乙醇; 4-氯-N3,N3-二甲基-1,3-苯二胺; 4-氯-N3,N3-二丙基-1,3-苯二胺; 4-氯-N3,N3-二乙基-1,3-苯二胺; N-(3-氨基苯基)-N-甲基甘氨酸, 甲酯; 4-甲基-3-(4-吗啉基)苯胺; 4-甲氧基-3-(4-吗啉基)苯胺; N1,N1-二丙基-1,3-苯二胺; 1-乙基-1,2,3,4-四氢-7-喹啉胺; N1,N1-二丁基-1,3-苯二胺; 3,4-二氢-4-丙基-2H-1,4-苯并恶嗪-6-胺; N1,N1-二(2-甲氧基乙基)-1,3-苯二胺; 4-甲氧基-N3,N3-二甲基-1,3-苯二胺; 2,2'-[(3-氨基苯基)亚氨基]双乙醇; 2,2'-[(5-氨基-2-甲氧基苯基)亚氨基]双乙醇; N3,N3-二乙基-4-甲基-1,3-苯二胺; N3-乙基-N3,4-二甲基-1,3-苯二胺; 2-[(3-氨基苯基)乙基氨基]乙腈; 4-[(3-氨基苯基)乙基氨基]丁腈; 6-氨基-2,3-二氢-4H-1,4-苯并恶嗪-4-乙醇; N1,N1-二(苯基甲基)-1,3-苯二胺; N1,N1-二乙基-1,3-苯二胺; N3,N3,4-三甲基-1,3-苯二胺; N3,N3-二乙基-4-甲氧基-1,3-苯二胺; N1,N1-二甲基-1,3-苯二胺; 以及它们的混合物。

[0132] 此类适宜的1,3-苯二胺可得自下列一个或多个公司: Sigma-Aldrich, St.Louis, MO 63178; City Chemical LLC, West Haven, CT 06516; Ryan Scientific, Inc., Mt.Pleasant, SC 29465; TCI America, Portland, OR 97203; Aurora Fine Chemicals LLC, San Diego, CA 92126; Accel Pharmtech, LLC, East Brunswick, NJ 08816; ABI Chem, Munich, Germany; BOC Sciences, Shirley, NY 11967; ChemSampCo, Inc., Dallas, TX 75220; Accel Pharmtech, LLC, East Brunswick, NJ, 08816; 和Reagent World, Inc., Ontario, CA 91761。

[0133] 所述羧化物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。

[0134] 通常,式I的羧化物染料或染料混合物在所述组合物中的含量占所述组合物的

0.00001重量%至5重量%，更通常占所述组合物的0.0001重量%至1重量%或至0.5重量%。

[0135] 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，所述染料的含量基于所述预混物的重量计为0.001或甚至0.01或更大，至至多2重量%，或10重量%。

[0136] 除了所述染料以外，本发明的组合物通常还包含一种或多种衣物洗涤护理助剂材料。

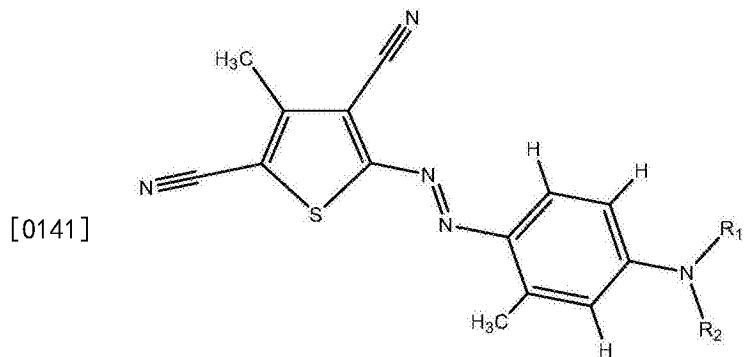
[0137] 衣物洗涤护理助剂材料

[0138] 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。适合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，其中一些更详细论述于下文中。除了以下公开内容外，上述其它助剂的合适例子和用量还存在于美国专利5,576,282、6,306,812 B1和6,326,348 B1中，所述文献以引用方式并入本文中。

[0139] 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物如聚酯和/或尼龙相比，更多沉积在棉制纺织物上的那些。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。合适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下列的小分子染料：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下列的那些：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、选自下列染料索引(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。

[0140] 适宜的聚合物染料包括选自下列的聚合物染料：包含共价连接的色原体的聚合物(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，以及选自下列的聚合物染料：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，合适的聚合物染料包括选自下列的聚合物染料：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AZ0-CM-CELLULOSE，产品代码S-ACMC出售、烷氧基化的三苯甲烷聚合着色剂、烷氧基化的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WO 08/87497 A1中的增白剂。这些增白剂的特征可在于下列结构(IV)：



(IV)

[0142] 其中R₁和R₂可独立地选自：

[0143] a)[(CH₂CR'HO)_x(CH₂CR''HO)_yH]，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、以及它们的混合物；其中x+y≤5；其中y≥1；并且其中z=0至5；

[0144] b)R₁=烷基、芳基或芳烷基，并且R₂=[(CH₂CR'HO)_x(CH₂CR''HO)_yH]

[0145] 其中R'选自：H、CH₃、CH₂O(CH₂CH₂O)_zH、以及它们的混合物；其中R''选自：H、CH₂O(CH₂CH₂O)_zH、以及它们的混合物；其中x+y≤10；其中y≥1；并且其中z=0至5；

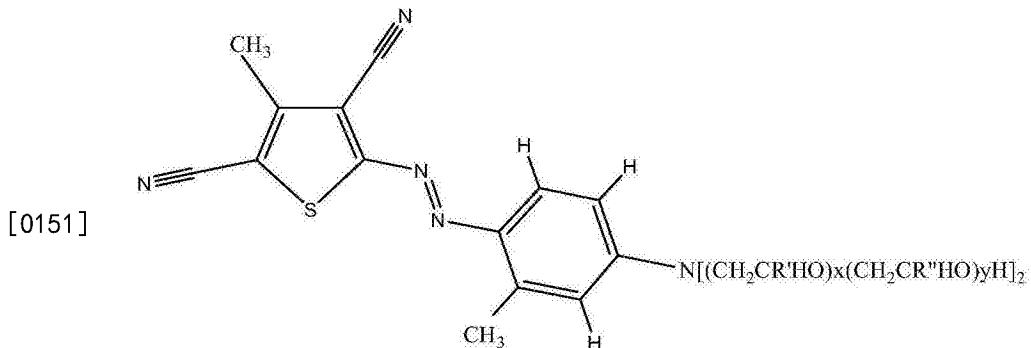
[0146] c)R₁=[CH₂CH(OR₃)CH₂OR₄]，并且R₂=[CH₂CH(O R₃)CH₂O R₄]

[0147] 其中R₃选自：H、(CH₂CH₂O)_zH、以及它们的混合物；并且其中z=0至10；

[0148] 其中R₄选自：(C₁-C₁₆)烷基、芳基以及它们的混合物；并且

[0149] d)其中R₁和R₂可独立地选自氧化苯乙烯、缩水甘油基甲基醚、异丁基缩水甘油醚、异丙基缩水甘油醚、叔丁基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚和缩水甘油基十六烷基醚的氨基加成产物，接着加成1至10个烯化氧单元。

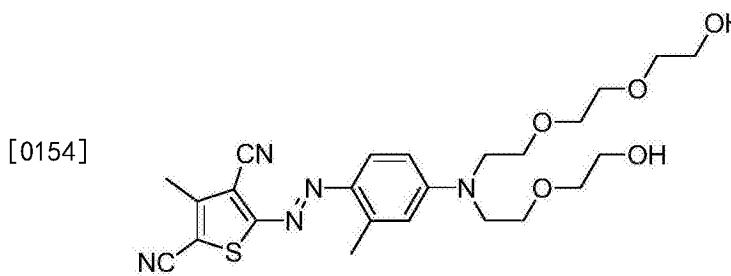
[0150] 可掺入到本发明组合物中的优选的附加织物调色剂的特征可在于下列结构(IV)：



(IV)

[0152] 其中R'选自:H、CH₃、CH₂O(CH₂CH₂O)_zH、以及它们的混合物;其中R''选自:H、CH₂O(CH₂CH₂O)_zH、以及它们的混合物;其中x+y≤5;其中y≥1;并且其中z=0至5。

[0153] 还优选的附加调色染料的特征可在于下列结构(V):



(V)

[0155] 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。

[0156] 其它附加调整色光染料是描述于USPN 2008 34511 A1(Unilever)中的那些。优选的试剂为“溶剂紫13”。

[0157] 适宜的染料粘土缀合物选自: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。在另一个方面,合适的染料粘土缀合物选自一种阳离子/碱性染料,所述阳离子/碱性染料选自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,以及选自蒙脱石粘土、锂蒙脱石粘土、皂石粘土、以及它们的混合物的粘土。在另一方面,合适的染料粘土缀合物包括选自下列的染料粘土缀合物:蒙脱石碱性蓝B7 C.I.42595共轭物,蒙脱石碱性蓝B9 C.I.52015共轭物,蒙脱石碱性紫V3 C.I.42555共轭物,蒙脱石碱性绿G1 C.I.42040共轭物,蒙脱石碱性红R1 C.I.45160共轭物,蒙脱石C.I.碱性黑2共轭物,锂蒙脱石碱性蓝B7 C.I.42595共轭物,锂蒙脱石碱性蓝B9 C.I.52015共轭物,锂蒙脱石碱性紫V3 C.I.42555共轭物,锂蒙脱石碱性绿G1 C.I.42040共轭物,锂蒙脱石碱性红R1 C.I.45160共轭物,锂蒙脱石C.I.碱性黑2共轭物,皂石碱性蓝B7 C.I.42595共轭物,皂碱性蓝B9 C.I.52015共轭物,皂碱性紫V3 C.I.42555共轭物,皂碱性绿G1 C.I.42040共轭物,皂碱性红R1 C.I.45160共轭物,皂石C.I.碱性黑2共轭物,以及它们的混合物。

[0158] 适宜的颜料包括选自下列的颜料:黄烷士酮、蓝蒽酮、包含1至4个氯原子的氯化蓝蒽酮、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C₁-C₃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、吡唑嘧啶羧酸

酰胺、葱酮紫、异葱酮紫、二嗪颜料、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下列的那些：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描述于US 7,208,459B2、W02012/054835、W02009/069077、W02012/166768中。

[0159] 包封物。所述组合物可包含胶囊包封。在一个方面，包封物包含芯，具有内表面和外表面的壳，所述壳包封所述芯。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下列的材料：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；并且所述壳可包含选自下列的材料：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壳，公开了至少部分包围所述芯材料的所述壳。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，以及基于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。优选下列那些：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。适合的胶囊能够按照USPA2008/0305982 A1和/或USPA 2009/0247449 A1的教导制得。作为另外一种选择，适合的胶囊可购自Appleton, Wisconsin USA的Appleton Papers Inc.。

[0160] 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、聚乙烯基甲醛、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，所述单体选自丙烯酸和丙烯酰胺。

[0161] 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。

[0162] 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、聚乙烯基吡咯烷酮、聚(乙二醇)、聚(乙烯醇)、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。

[0163] 所述组合物可包含一种或多种两亲性清洁聚合物,如具有下列通式结构的化合物:双((C₂H₅O)(C₂H₄O)_n)(CH₃)-N⁺-C_xH_{2x}-N⁺-(CH₃)-双((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。

[0164] 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。这些可包括烷氧基化的聚亚烷基亚胺,优选地具有内聚环氧乙烷嵌段和外聚环氧丙烷嵌段。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。

[0165] 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WO 91/08281和PCT 90/01815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%。

[0166] 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。

[0167] 优选地,所述组合物包含一种或多种去垢聚合物。例子包括具有由下式(VI)、(VII)或(VIII)中一个定义的结构的去垢聚合物:

[0168] (VI)-[(OCHR¹-CHR²)_a-O-OC-Ar-CO-]_d

[0169] (VII)-[(OCHR³-CHR⁴)_b-O-OC-sAr-CO-]_e

[0170] (VIII)-[(OCHR⁵-CHR⁶)_c-OR⁷]_f

[0171] 其中:

[0172] a、b和c为1至200;

[0173] d、e和f为1至50;

[0174] Ar为1,4-取代的亚苯基;

[0175] sAr为在5位用SO₃Me取代的1,3-取代的亚苯基;

[0176] 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；

[0177] 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

[0178] 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。

[0179] 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。其他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。其他适宜的去垢性聚合物为Marloquest聚合物，如Sasol提供的Marloquest SL。

[0180] 优选地，所述组合物包含一种或多种纤维素聚合物，包括选自下列的那些：烷基纤维素、烷基烷氧基烷基纤维素、羧烷基纤维素、烷基羧烷基纤维素。优选的纤维素聚合物选自羧甲基纤维素、甲基纤维素、甲基羟乙基纤维素、甲基羧甲基纤维素、以及它们的混合物。在一个方面，所述羧甲基纤维素具有羧甲基取代度为0.5至0.9和分子量100,000Da至300,000Da。

[0181] 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。合适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、支链淀粉酶、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。

[0182] 蛋白酶。优选地，所述组合物包含一种或多种蛋白酶。适合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(EC 3.4.21.62)。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上或基因上改性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。适宜中性或碱性蛋白酶的例子包括：

[0183] (a)枯草杆菌蛋白酶(EC 3.4.21.62)，包括来源于芽孢杆菌属(Bacillus)的那些，如US 6,312,936 B1、US 5,679,630、US 4,760,025、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)。

[0184] (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W0 89/06270中所述的镰孢属蛋白酶，以及W0 05/052161和W0 05/052146中所述的来源于纤维单胞菌属的胰凝乳蛋白酶。

[0185] (c)金属蛋白酶，包括W0 07/044993A2中所述的来源于解淀粉芽孢杆菌的那些。

[0186] 优选的蛋白酶包括来源于吉氏芽孢杆菌或迟缓芽孢杆菌的那些。

[0187] 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®、Neutrerase®、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US 5,352,604图29中,具有下列突变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)。

[0188] 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、解淀粉芽孢杆菌、嗜热脂肪芽孢杆菌、枯草芽孢杆菌、或其它芽孢杆菌属如芽孢杆菌属NCIB 12289、NCIB 12512、NCIB 12513、DSM 9375(USP 7,153,818)、DSM 12368、DSMZ no.12649、KSM AP1378(WO 97/00324)、KSM K36或KSM K38(EP 1,022,334)。优选的淀粉酶包括:

[0189] (a)WO 94/02597、WO 94/18314、W096/23874和WO 97/43424中所述的变体,尤其是相对于WO 96/23874中SEQ ID No.2所列的酶,在下列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。

[0190] (b)描述于USP 5,856,164以及W099/23211、WO 96/23873、W000/60060和WO 06/002643中的变体,尤其是相对于WO 06/002643中如SEQ ID No.12所列的AA560酶,在下列位置具有一个或多个取代基的变体:

[0191] 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,优选还包含D183*和G184*缺失的变体。

[0192] (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WO 00/60060中描述的变体,所述文献以引用方式并入本文。

[0193] (d)变体表现出与来自芽孢杆菌属707(Bacillus)的野生型酶(US 6,093,562中的SEQ ID NO:7),尤其是包含一个或多个下列突变: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。

[0194] (e)WO 09/149130中所述的变体,优选与WO 09/149130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(Geobacillus Stearothermophilus)或其截短类型的野生型酶。

[0195] 适合的可商购获得的 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® AT 9000 Biozym Biotech Trading GmbH Wehlistrasse 27b A-1200 Wien Austria、RAPIDASE®、PURASTAR®、ENZYSIZE®、OPTISIZE HT PLUS®、POWERASE® 和 PURASTAR OXAM® (Genencor International Inc., Palo Alto, California) 和 KAM® (Kao, 14-10 Nihonbashi Kayabacho, 1-chome, Chuo-ku Tokyo 103-8210, Japan)。在一个方面,适合的淀粉酶包括 NATALASE®、STAINZYME® 和 STAINZYME PLUS® 以及它们的混合物。

[0196] 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6,939,702 B1和US PA 2009/0217464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)具有与所述衍生自柔毛腐质霉(Humicola lanuginosa)菌株DSM 4109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埃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)满足下列限制: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-Prot 059952(来源于疏棉状嗜热丝孢菌(Thermomyces lanuginosus)(柔毛腐质霉))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。

[0197] 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),包括芽孢杆菌属成员内源性的细菌多肽(其具有与US7,141,403B2中氨基酸序列SEQ ID NO:2有至少90%、94%、97%和甚至99%的同一性的序列)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。

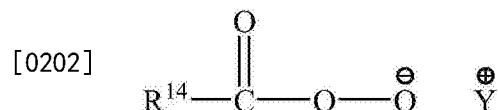
[0198] 果胶裂解酶。其它优选的酶包括以商品名 Pectawash®、Pectaway®、Xpect® 出售的果胶酸裂合酶和以商品名 Mannaway® 出售的甘露聚糖酶(均得自 Novozymes A/S (Bagsvaerd, Denmark)), 和以商品名 Purabrite® 出售的甘露聚糖酶(Genencor International Inc. (Palo Alto, California))。

[0199] 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合适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。合适漂白剂的例子包括:

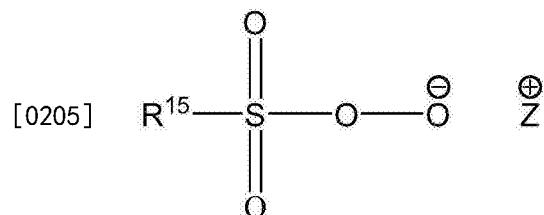
[0200] (1)光漂白剂,例如碘化酞菁锌、碘化酞菁铝、氧杂蒽染料以及它们的混合物;

[0201] (2)预成形过酸:适宜的预成形过酸包括但不限于选自下列的化合物: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下列化学式的化学结构:



[0203] 其中: R^{14} 选自烷基、芳烷基、环烷基、芳基、或杂环基; R^{14} 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。 R^{14} 优选地为直链或支化的、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,具体地讲是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30℃至60℃范围内的熔点。

[0204] 预成形的过氧酸或其盐也可为过氧磺酸或其盐,通常具有符合下列化学式的化学结构:



[0206] 其中: R^{15} 选自烷基、芳烷基、环烷基、芳基或杂环基; R^{15} 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,优选地, Z 选自氢、钠或钾。优选地, R^{15} 为直链或支化、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%。

[0207] (3)过氧化氢源,例如无机过氢化合物盐,包括下列碱金属盐如钠盐: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。合适的涂层包括: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;以及

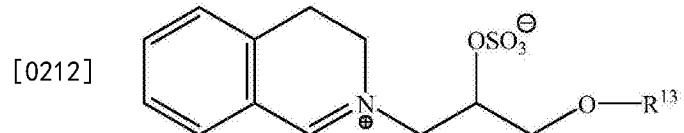
[0208] (4)具有R-(C=O)-L结构的漂白活化剂,其中R为烷基,任选支化烷基,当漂白活化剂为疏水性时,其具有6至14个碳原子或者8至12个碳原子,而当漂白活化剂为亲水性时,其具有小于6个碳原子或者甚至小于4个碳原子;并且L为离去基团。合适的离去基团的例子为

苯甲酸及其衍生物-尤其是苯磺酸盐。合适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、癸酰基氧基苯甲酸或其盐、3,5,5-三甲基己酰基氧基苯磺酸盐、四乙酰基乙二胺(TAED)和壬酰基氧基苯磺酸盐(NOBS)。合适的漂白活化剂还公开于WO 98/17767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。

[0209] (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-膦酰基亚胺；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WO 2012/000846 A1、WO 2008/015443 A1和WO 2008/014965 A1中所述。适宜的混合物如USPA 2007/0173430 A1中所述。

[0210] 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。

[0211] 在一个方面，所述漂白催化剂具有对应的下列通式的结构：



[0213] 其中R¹³是选自：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。

[0214] (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下列的催化剂体系：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、钌阳离子、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。这种催化剂被公开于U.S.4,430,243中。

[0215] 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。

[0216] 用于本文的钴漂白催化剂是已知的并且被描述了，例如在U.S.5,597,936；U.S.5,595,967中。此类钴催化剂易于通过已知的程序制备，例如US 5,597,936和US 5,595,967中所提出。

[0217] 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 (WO 05/042532 A1)和/或大多环刚性配体-简写为“MRL”。作为实施项，而不受限制，可调节本文的组合物和方法，以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通常提供约0.005ppm至约25ppm，约0.05ppm至约10ppm，或甚至约0.1ppm至约5ppm的MRL。

[0218] 本发明过渡金属漂白催化剂中合适的过渡金属包括例如锰、铁和铬。合适的MRL包括5,12-二乙基-1,5,8,12-四氮杂双环[6.6.2]十六烷。

[0219] 通过已知步骤易于制备合适的过渡金属MRL，例如在WO 00/32601和U.S.6,225,

464中所提出的。

[0220] 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基于织物和家居护理产品的重量计一般为约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。

[0221] 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。

[0222] 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、阴离子、阳离子、两性、两性、两亲性、两性离子、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,最优先选阴离子表面活性剂与辅助表面活性剂的组合,最优先选非离子和/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,可优先选低于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%。

[0223] 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。

[0224] 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C₁₂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C₈₋₁₈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C₈₋₁₈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。

[0225] 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C₁₋₄烷基,通常为甲基和/或乙基。

[0226] 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-C18}烷基乙氧基化物,如得自She11的NEODOL[®]非离子表面活性剂;C_{6-C12}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-C18}醇和C_{6-C12}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-C22}中链支化的醇;C_{14-C22}中链支化烷基烷氧基化物,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。

[0227] 适宜的非离子去污表面活性剂包括烷基多糖昔和/或烷基烷氧基化醇。

[0228] 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C₈₋₁₈烷基烷氧基化醇,例如C₈₋₁₈烷基乙氧基化醇,所述烷基烷氧基化醇可具有1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C₈₋₁₈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。

[0229] 适宜的非离子表面活性剂包括以商品名Lutensol[®]得自BASF的那些。

[0230] 适宜的阳离子去污表面活性剂包括烷基吡啶化合物、烷基季铵化合物、烷基季铵化合物、烷基三元锍化合物、以及它们的混合物。

[0231] 适宜的阳离子去污表面活性剂为具有下列通式的季铵化合物:

[0232] (R)(R₁)(R₂)(R₃)N⁺X⁻

[0233] 其中,R为直链或支化的、取代或未取代的C₆₋₁₈烷基或烯基部分,R₁和R₂独立地选自甲基或乙基部分,R₃是羟基、羟甲基或羟乙基部分,X是提供电中性的阴离子,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C₆₋₁₈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-C₈₋₁₀烷基单-羟乙基双-甲基季铵氯化物,单-C₁₀₋₁₂烷基单-羟乙基双-甲基季铵氯化物和单-C₁₀烷基单-羟乙基双-甲基季铵氯化物。

[0234] 适宜的两性/两性离子表面活性剂包括胺氧化物和甜菜碱。

[0235] 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。

[0236] 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。

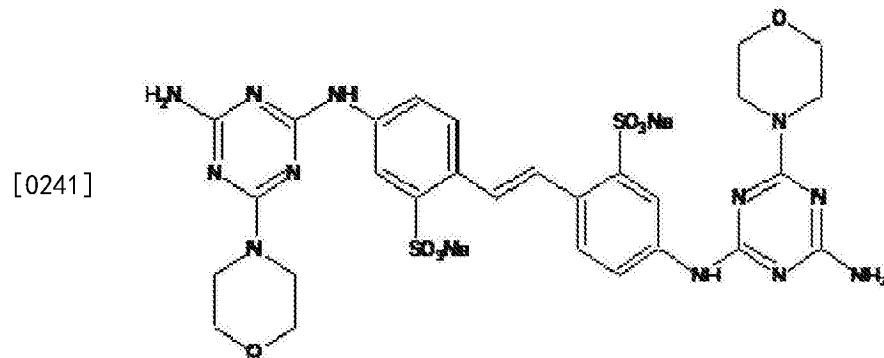
[0237] 融合剂。优选地,所述组合物包含融合剂和/或晶体生长抑制剂。适宜的分子包括铜、铁和/或锰融合剂、以及它们的混合物。适宜的分子包括氨基羧酸盐、氨基磷酸盐、琥珀酸盐、它们的盐、以及它们的混合物。用于本文的适宜融合剂的非限制性例子包括乙二胺四乙酸盐、N-(羟乙基)乙二胺三乙酸盐、次氮基三乙酸盐、乙二胺四丙酸盐、三亚乙基四胺六乙酸盐、二亚乙基三胺五乙酸盐、乙醇二甘氨酸、乙二胺四(亚甲基膦酸酯)、二亚乙基三胺

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。其它用于本文的合适螯合剂是市售的DEQUEST系列，以及来自Monsanto,DuPont, and Nalco, Inc的螯合剂。

[0238] 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基吡咯烷酮聚合物、聚胺N-氧化物聚合物、N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基咪唑的共聚物、聚乙烯基咪唑烷酮和聚乙烯基咪唑、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® HP 56K**、**Sokalan® HP 66**。其它适宜的DTI如WO2012/004134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%或者甚至约0.1%至约3%的含量存在。

[0239] 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，它们包括但不限于均二苯乙烯、吡唑啉、香豆素、羧酸、次甲基花青、5,5-二氧化硫芴、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}均二苯乙烯-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}均二苯乙烯-2-2'-二磺酸二钠、和4,4'-双(2-磺基苯乙烯基)联苯二钠。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。

[0240] 优选的增白剂具有下列结构：

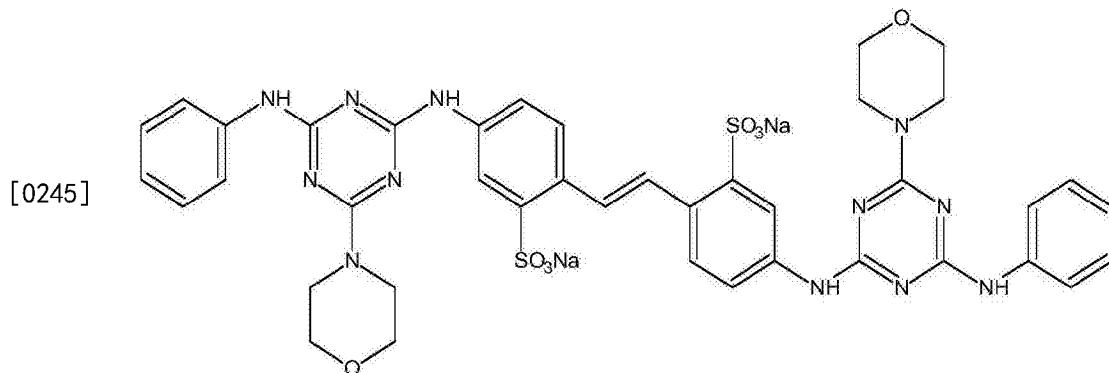


[0242] 合适的荧光增白剂含量包括约0.01重量%、约0.05重量%、约0.1重量%、或甚至约0.2重量%的较低含量至0.5重量%或甚至0.75重量%的较高含量。

[0243] 在一个方面，所述增白剂可负载到粘土上以形成颗粒。

[0244] 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，优选具有下列结

构:



[0246] 这可能是尤其有用的,因为它在低于例如30或25或甚至20℃下易溶于冷水中。

[0247] 优选地,将增白剂以微粉化颗粒形式掺入到所述组合物中,其最优先具有3至30微米,3微米至20微米,或3至10微米的重均原生粒度。

[0248] 所述组合物可包含β-结晶型的C.I.荧光增白剂260,而其重量比为:(i)α-结晶型的C.I.荧光增白剂260,比上(ii)β-结晶型的C.I.荧光增白剂260可为至少0.1,或至少0.6。

[0249] BE680847涉及制备呈α-结晶形式的C.I.荧光增白剂260的方法。

[0250] 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。

[0251] 分散剂。所述组合物还可优选包含分散剂。合适的水溶性有机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。

[0252] 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。

[0253] 溶剂体系。本发明组合物中的溶剂体系可为只包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。

[0254] 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/或者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,具体地讲选自下列的那些: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。此类结构剂具有具有一定范围纵横比的螺纹状结构体系。其它适宜的结构剂和制备它们的方法描述于WO2010/034736中。

[0255] 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该部分中。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%。

[0256] 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。

[0257] 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结合,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。

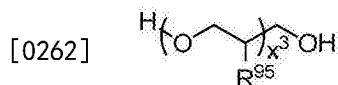
[0258] Nonlimiting上述聚合物的非限制性例子描述于Estrin、Crosley和Haynes编的CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary,第3版,(The Cosmetic,Toiletry, and Fragrance Association, Inc., Washington, D.C.(1982年))。

[0259] 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凝聚层也可与组合物中的其它带电物质一起形成。

[0260] 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。

[0261] 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。有用的是具有下列通式的那些：



[0263] 其中R95选自H、甲基、以及它们的混合。组合物中可包括调理剂，具体地讲硅氧烷。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。用于组合物中的适宜调理剂为一般特征为硅氧烷(例如硅氧烷油、阳离子硅氧烷、硅橡胶纯胶料、高折射性硅氧烷和硅氧烷树脂)、有机调理油(例如烃油、聚烯烃和脂肪酸酯)或它们的组合的那些调理剂，或换句话讲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，并且不会不适当当地破坏产品的稳定性、美观性或性能。

[0264] 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他类似因素而不同。

[0265] 硅氧烷调理剂的浓度通常在约0.01%至约10%的范围内。合适的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DE 10036533，将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 SE 30、SE 33、SE 54和SE 76; “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。

[0266] 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。

[0267] 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。

[0268] 益生菌。所述组合物可包含益生菌，如描述于W02009/043709中的那些。

[0269] 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，如上文提到的氧化胺、甜菜碱和磺基甜菜碱一起使用此类促泡剂也是有利的。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。

[0270] 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、优选地具有低于约100°C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; EP 150,872; 以及DOS 2,124,526中进行了描述。

[0271] 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，单羧脂肪酸及其盐以按所述洗涤剂组合物的重量计至多5%的量存在。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在0.2%-3%。

[0272] 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。

[0273] 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CFTA Publications公布的CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide 和由Schnell Publishing Co.公布的OPD 1993 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。

[0274] 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。

[0275] 制备组合物的方法

[0276] 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; EP 1070115A2; U.S. 5,879,584; U.S. 5,691,297; U.S. 5,574,005; U.S. 5,569,645; U.S. 5,565,422; U.S. 5,516,448; U.S. 5,489,392; U.S. 5,486中。

[0277] 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含水溶液或均匀分散体或悬浮液形式,通常其中有些通常为与组合物中的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℃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AR 550流变仪,采用40mm直径的板钢锭子和500μm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℃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的高剪切速率粘度。

[0278] 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。

[0279] 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%,更具体地讲大于70重量%,并且更具体地讲大于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。

[0280] 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。

[0281] 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:

[0282] 将50克±0.1克小袋材料加入预称量过的400mL烧杯中,并且加入245mL±1mL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、聚乙烯基吡咯烷酮、聚亚烷基氧化物、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。合适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。还合适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水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。

[0283] 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。

[0284] 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US 6 166 117和US 6 787 512中的那些,以及具有对应溶解度和可塑性特征的PVA膜。

[0285] 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水的功能性洗涤剂助剂，例如有机高分子分散剂等等。

[0286] 制备水溶性小袋的方法

[0287] 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合适的塑模。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。

[0288] 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。

[0289] 可在加工中通过任何手段向所述膜进行加热，其通常被称作热成型。例如，可在将其给料到表面上之前或者一旦给料到表面上时，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℃，或甚至60-90℃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将湿物件施用到所述膜上。

[0290] 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。

[0291] 一旦膜已被加热/润湿，优选使用真空将其拉伸成合适的塑模。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。然后通过任何合适的方法使用第二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给料第二材料或膜(优选水溶性膜)，然后优选将第一膜和第二膜密封在一起，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。

[0292] 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)。

[0293] 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。

[0294] 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:

[0295] a)形成第一隔室(如上所述);

[0296] 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;

[0297] c)用第三膜填充并且封闭所述第二隔室;

[0298] d)将所述第一、第二和第三膜密封;并且

[0299] e)切割所述膜以产生多隔室小袋。

[0300] 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。

[0301] 作为另外一种选择,第二和任选的第二隔室可在单独步骤中制备,然后与第一隔室合并,如我们共同未决的专利申请EP 08101442.5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:

[0302] a)任选使用加热和/或真空,在第一成型机上使用第一膜形成第一隔室;

[0303] b)用第一组合物填充所述第一隔室;

[0304] c)在第二成型机上,任选使用加热和真空使第二膜变形,以制备第二和任选的第三模制的隔室;

[0305] d)填充所述第二和任选的第三隔室;

[0306] e)使用第三膜密封所述第二和任选的第三隔室;

[0307] f)将密封的第二和任选的第三隔室置于第一隔室上;

[0308] g)密封第一、第二和任选的第三隔室;并且

[0309] h)切割所述膜以产生多隔室小袋。

[0310] 基于它们对执行以上方法的适用性选择第一和第二成型机。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。

[0311] 此外,将可理解的是,通过合适的给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。

[0312] 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WO2010/

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。

[0313] 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,以形成此类含水洗涤溶液。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。加入水中形成含水衣物洗涤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组合物的含水洗涤溶液,或将以含水洗涤溶液形式提供约1,000至3,000ppm的本文洗涤剂组合物。

[0314] 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/1以上至5g/1,或1g/1,并且至4.5g/1,或至4.0g/1,或至3.5g/1,或至3.0g/1,或至2.5g/1,或甚至至2.0g/1,或甚至至1.5g/1。洗涤织物或纺织物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。

[0315] 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。在溶液中通常以约500ppm至约15,000ppm的浓度使用此类组合物。当洗涤溶剂为水时,水温典型为约5°C至约90°C,并且当区域包括织物时,水与织物的比率典型为约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。

[0316] 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。

[0317] 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物如聚酯和尼龙,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。水温的范围通常为约5°C至约90°C。水与织物的比率通常为约1:1至约30:1。

[0318] 实例

[0319] 在下列实例中,式1的染料可为任何具有式1的染料或它们的混合物,尤其是上文染料合成实例中示出的染料1至13中的任一种、或它们的混合物。

[0320] 实例1-6

[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]

	1 (重量%)	2 (重量%)	3 (重量%)	4 (重量%)	5 (重量%)	6 (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
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
式 1 的染料	0.01	0.001	0.003	0.0005	0.002	0.0009
荧光增白剂 1	0.06	0.0	0.06	0.18	0.06	0.06
荧光增白剂 2	0.1	0.06	0.1	0.0	0.1	0.1
DTPA	0.6	0.8	0.6	0.25	0.6	0.6
MgSO ₄	1	1	1	0.5	1	1
过碳酸钠	0.0	5.2	0.1	0.0	0.0	0.0
过硼酸钠						
一水合物	4.4	0.0	3.85	2.09	0.78	3.63
NOBS	1.9	0.0	1.66	0.0	0.33	0.75
TAED	0.58	1.2	0.51	0.0	0.015	0.28
磺化酞菁锌	0.0030	0.0	0.0012	0.0030	0.0021	0.0
S-ACMC	0.1	0.0	0.0	0.0	0.06	0.0
直接紫染料 (DV9 或 DV99 或 DV66)	0.0	0.0	0.0003	0.0001	0.0001	0.0
硫酸盐/水分	余量					

[0323] 实例7-13

[0324] 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。

[0325]

	7 (重量 %)	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	2.0
AE3S	0	4.8	1.0	5.2	4	4	2.5
C12-14 烷基硫酸盐	1	0	1	0	0	0	0.5
AE7	2.2	0	2.2	0	0	0	6.5
C ₁₀₋₁₂ 二甲基羟乙基氯化铵	0.75	0.94	0.98	0.98	0	0	0
结晶层状硅酸盐 (δ-Na ₂ Si ₂ O ₅)	4.1	0	4.8	0	0	0	0
沸石 A	5	0	5	0	2	2	0.5
柠檬酸	3	5	3	4	2.5	3	2.5
碳酸钠	15	20	14	20	23	23	23
硅酸盐 2R (SiO ₂ :Na ₂ O 比率为 2:1)	0.08	0	0.11	0	0	0	0
去污剂	0.75	0.72	0.71	0.72	0	0	0
丙烯酸/马来酸共聚物	1.1	3.7	1.0	3.7	2.6	3.8	3.8
羧甲基纤维素	0.15	1.4	0.2	1.4	1	0.5	0.5
蛋白酶-Purafect® (84mg 活性物质/g)	0.2	0.2	0.3	0.15	0.12	0.13	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	0.15
脂肪酶-Lipex® (18.00mg 活性物质/g)	0.05	0.15	0.1	0	0	0	0
淀粉酶-Natalase® (8.65mg 活性物质/g)	0.1	0.2	0	0	0.15	0.15	0.15
纤维素酶-Celluclean™ (15.6mg 活性物质/g)	0	0	0	0	0.1	0.1	0.1
式 I 的染料	0.01	0.006	0.008	0.007	0.02	0.005	0.005
TAED	3.6	4.0	3.6	4.0	2.2	1.4	1.4
过碳酸盐	13	13.2	13	13.2	16	14	1.4
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	0.2
羟基乙叉二膦酸(HEDP)	0.2	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	0.4
香料	0.5	0.6	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6
抑泡剂附聚物	0.05	0.1	0.05	0.1	0.06	0.05	0.05
皂	0.45	0.45	0.45	0.45	0	0	0
碘化酞菁锌(活性物质)	0.0007	0.0012	0.0007	0	0	0	0
S-ACMC	0.01	0.01	0	0.01	0	0	0
直接紫 9(活性物质)	0	0	0.0001	0.0001	0	0	0
硫酸盐/水及杂项	余量						

[0326] 在20–90℃下,以7000至10000ppm的水溶液浓度,以及5:1的水:布料的比率,使用上述组合物中的任一种来洗涤织物。典型的pH为约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选的阳光。

[0327] 实例14-20重垢型液体衣物洗涤剂组合物

[0328]

	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
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	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
具有下列通式的化合 物: 双 $((C_2H_5O)(C_2H_4O)n)(CH_3)$ -N ⁺ -C _x H _{2x} -N ⁺ -(CH ₃)-双 ((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						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

[0329]

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
氯化蓖麻油衍生物结构 剂	0.1						0.1
	0	0	0	0	0		
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 醚包封物	0.10		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	0.05	0.05	0.2
Lipex [®] (18mg 活性物质/g)	0.4	0.2	0.3	0.1	0.2	0	0
式 1 的染料	0.006	0.002	0.001	0.01	0.005	0.003	0.004
*水, 染料和微量组分	余量						

[0330] *基于总清洁和/或处理组合物重量计, 共计不超过12%的水

[0331] 实例21至25单位剂量组合物

[0332] 本实例提供了用于单位剂量衣物洗涤剂的多种配方。此类单位剂量配方可包括一个或多个隔室。

[0333] 下文中提供了下列本发明的单位剂量衣物洗涤剂配方。

[0334]

成分	21	22	23	24	25
烷基苯磺酸 C 11-13, 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

[0335]

乙氧基化的聚乙烯亚胺 ¹	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
式 1 的染料	0.005	0.006	0.003	0.001	0.1
羟基乙烷二磷酸	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
增白剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
P-二醇	15.8	13.8	13.8	13.8	13.8
甘油	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1
MEA	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
TIPA	-	-	2.0	-	-
TEA	-	2.0	-	-	-
异丙基苯磺酸盐	-	-	-	-	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%				

[0336] 实例26多隔室单位剂量组合物

[0337] 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。

[0338]

基础组合物	26	27	28	29
成分%				
甘油	5.3	5.0	5.0	4.2
1,2-丙二醇	10.0	15.3	17.5	16.4
柠檬酸	0.5	0.7	0.6	0.5
单乙醇胺	10.0	8.1	8.4	7.6
苛性钠	-	-	-	-
羟基乙烷二磷酸	1.1	2.0	0.6	1.5
聚乙二醇	0	0	2.5	3.0
亚硫酸钾	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

[0339]

双((C ₂ H ₅ O)(C ₂ H ₄ O)n)(CH ₃)-N ⁺ -C _x H _{2x} -N ⁺ -(CH ₃)-双((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 2.9	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%

[0340]

组成	30			31		
	A	B	C	A	B	C
隔室						
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
式 I 的染料	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%

[0341]

组成	32			33		
	A	B	C	A	B	C
隔室	40mL	5mL	5mL	40mL	5mL	5mL
每一隔室的体积						
以重量%计的活性物质						
香料	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
式 1 的染料	0	0	<0.05	<0.01	0	0
TiO ₂	0.1	-	-	-	0.1	-
亚硫酸钠	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3
Acusol 305, Rohm&Haas	1.2			2	-	-
氢化蓖麻油	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
基础组合物 26、27、28、29	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] 实例34

[0343] 漂白剂和衣物洗涤添加洗涤剂制剂

[0344]

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
式 1 的染料	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%

[0345] *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。

[0346] 用于组合物实例的原材料和说明

[0347] 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)。

[0348] C₁₂₋₁₄二甲基羟乙基氯化铵,由Clariant GmbH(Germany)提供。

[0349] AE3S为C₁₂₋₁₅的烷基乙氧(3)硫酸酯,由Stepan,Northfield,Illinois,USA提供。

[0350] AE7为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提供。

[0351] AES是C₁₀₋₁₈烷基乙氧基硫酸盐,由Shell Chemicals提供。

[0352] 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。

[0353] HSAS或HC1617HSAS为中间文化的伯烷基硫酸盐,具有约16-17的平均碳链长度。

[0354] 三聚磷酸钠由Rhodia(Paris,France)提供。

[0355] 沸石A由Industrial Zeolite(UK)Ltd(Grays,Essex,UK)提供。

[0356] 1.6R硅酸盐由Koma(Nestemica,Czech Republic)提供。

[0357] 碳酸钠由Solvay(Houston,Texas,USA)提供。

[0358] 分子量为4500的聚丙烯酸酯由BASF(Ludwigshafen,Germany)提供。

[0359] 羧甲基纤维素是由CP Kelco,Arnhem,Netherlands提供的Finnfix®V。

[0360] 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)。

[0361] Savinase®、Natalase®、Stainzyme®、Lipex®、CellucleanTM、Mannaway®和Whitezyme®全部是Novozymes,Bagsvaerd,Denmark的产品。

[0362] 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®)。

[0363] 荧光增白剂1为Tinopal®AMS,荧光增白剂2为Tinopal®CBS-X,碘化酞菁锌和直接紫9为Pergasol®紫BN-Z,它们都由Ciba Specialty Chemicals(Basel,Switzerland)提供。

[0364] 过碳酸钠,由Solvay(Houston,Texas,USA)提供。

[0365] 过硼酸钠,由Degussa(Hanau,Germany)提供。

[0366] NOBS是由Future Fuels(Batesville,USA)提供的壬酰氧基苯磺酸钠。

[0367] TAED为四乙酰基乙二胺,以商品名Peractive®由Clariant GmbH(Sulzbach,Germany)提供。

[0368] S-ACMC为羟甲基纤维素与C.I.反应性蓝19的共轭结合物,以产品名AZO-CM-CELLULOSE,产品代码S-ACMC由Megazyme,Wicklow,Ireland出售。

[0369] 去污剂是Repel-o-tex®PF,由Rhodia,Paris,France供应

[0370] 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。

[0371] 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。

- [0372] 羟乙烷二膦酸盐(HEDP)由Dow Corning(Midland,Michigan,USA)提供。
- [0373] 抑泡剂团聚物由Dow Corning(Midland,Michigan,USA)提供。
- [0374] HSAS是中间文化的烷基硫酸盐,公开于US 6,020,303和US 6,060,443中。
- [0375] C₁₂₋₁₄二甲基氧化胺由Procter&Gamble Chemicals(Cincinnati,USA)提供。
- [0376] 无规接枝共聚物是聚乙烯基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酸乙烯酯的重量比率为约40:60,并且每50个环氧乙烷单元具有不超过1个接枝点。
- [0377] 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)。
- [0378] 阳离子纤维素聚合物为得自Amerchol Corporation(Edgewater NJ)的LK400、LR400和/或JR30M。
- [0379] 注意:所有酶含量均表示为酶原材料%。
- [0380] 本文所公开的量纲和值不应当被理解为严格限于所引用的精确值。相反,除非另外指明,每个这样的量纲均旨在既表示所引用的值,也表示围绕此值的功能上等同的范围。例如,公开为“40mm”的量纲旨在表示“约40mm”。