

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101636479 B

(45) 授权公告日 2012. 06. 27

(21) 申请号 200880008807. 2

C11D 1/83(2006. 01)

(22) 申请日 2008. 03. 19

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

07104492. 9 2007. 03. 20 EP

EP 0463780 A2, 1992. 01. 02,

WO 200174979 A1, 2001. 10. 11,

US 5089148 A, 1992. 02. 18,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 09. 17

审查员 宋雪

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2008/051051 2008. 03. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02008/114225 EN 2008. 09. 25

(73) 专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 J·P·布蒂克 K·G·布雷克曼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 吕彩霞 李炳爱

(51) Int. Cl.

C11D 3/12(2006. 01)

C11D 3/386(2006. 01)

C11D 3/40(2006. 01)

C11D 3/50(2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

洗涤剂组合物

(57) 摘要

本发明公开了一种液体洗涤剂组合物,所述组合物包含大于5%的阴离子表面活性剂、小于15%的非离子表面活性剂、光敏成分和无机珠光剂。

1. 一种珠光液体洗涤剂组合物,所述组合物包含:
大于 5% 的阴离子表面活性剂;
小于 25% 的非离子表面活性剂;
光敏成分,该光敏成分选自酶、维生素以及它们的混合物;和
珠光剂,该珠光剂具有超过 1.41 的折射指数,以及所述珠光剂与组合物之间的折射指数的差异为至少 0.02,和
其中所述珠光剂选自由下列组成的组:云母、金属氧化物涂层云母、氯化铋涂层云母、氯化铋、玻璃和金属氧化物涂层玻璃以及它们的混合物,且所述珠光剂以按所述组合物的重量计 0.02% 至 0.2% 的含量存在。
2. 如权利要求 1 所述的珠光液体洗涤剂组合物,所述组合物包含大于 10% 的阴离子表面活性剂。
3. 如权利要求 1 所述的珠光液体洗涤剂组合物,其中所述阴离子表面活性剂选自是直链或支链的 C12-C20 烷基硫酸盐、烷基烷氧基硫酸盐或它们的混合物的表面活性剂。
4. 如权利要求 3 所述的珠光液体洗涤剂组合物,其中所述烷基烷氧基硫酸盐是烷基乙氧基硫酸盐或烷基丙氧基硫酸盐。
5. 如权利要求 1 所述的珠光液体洗涤剂组合物,所述组合物包含小于 15% 的非离子表面活性剂。
6. 如权利要求 5 所述的珠光液体洗涤剂组合物,所述组合物包含小于 12% 的非离子表面活性剂。
7. 如权利要求 1 所述的珠光液体洗涤剂组合物,其中所述光敏成分选自由下列组成的组:淀粉酶、蛋白酶、糖酶、脂肪酶以及它们的组合。
8. 如权利要求 1 所述的珠光液体洗涤剂组合物,其中所述珠光剂选自由下列组成的组:云母、氧化钛涂层云母、氧化铁涂层云母、氯化铋以及它们的混合物。
9. 如权利要求 1 所述的珠光液体洗涤剂组合物,其中所述珠光剂具有 0.1 μm 至 50 μm 的平均粒度。
10. 如权利要求 1 所述的珠光液体洗涤剂组合物,其中所述珠光剂具有片状或球形的几何形状。
11. 如权利要求 1 所述的珠光液体洗涤剂组合物,其中所述组合物在 20s^{-1} 及 20°C 下具有 1 至 1500 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度。
12. 如权利要求 1 所述的珠光液体洗涤剂组合物,其中珠光剂悬浮于其中的介质与珠光剂的折射指数的差值大于 0.02。
13. 如权利要求 1 所述的珠光液体洗涤剂组合物,其中所述组合物具有大于 5 和小于 3000NTU 的浊度。
14. 如权利要求 1 所述的珠光液体洗涤剂组合物,所述组合物另外包含粘度调节剂,所述粘度调节剂选自赋予所述组合物剪切致稀特性的调节剂,使得所述组合物在 20s^{-1} 及 21°C 下具有 1 至 1500cps 的高剪切粘度和在 0.05s^{-1} 及 21°C 下具有大于 5000cps 的低剪切粘度。
15. 如权利要求 1 所述的珠光液体洗涤剂组合物,所述组合物另外还包含衣物洗涤护理有益剂,所述有益剂选自由下列组成的组:阳离子表面活性剂、硅氧烷、聚烯烃蜡、胶乳、

油质糖衍生物、阳离子多糖、聚氨酯以及它们的混合物。

16. 如权利要求 1 所述的珠光液体洗涤剂组合物,其中所述组合物被包封在水溶性薄膜中。

17. 如权利要求 1 所述的珠光液体洗涤剂组合物,其中所述组合物被包装在透明或半透明的外包装中。

18. 使用权利要求 1 所述的珠光液体洗涤剂组合物来洗涤织物的方法。

19. 一种改善珠光液体洗涤剂组合物中光敏成分的稳定性的方法,所述方法包括将珠光剂加入到所述液体洗涤剂组合物中的步骤,其中所述珠光剂具有超过 1.41 的折射指数,以及所述珠光剂与组合物之间的折射指数的差异为至少 0.02,且所述光敏成分选自酶、维生素以及它们的混合物,和

其中所述珠光剂选自由下列组成的组:云母、金属氧化物涂层云母、氯氧化铋涂层云母、氯氧化铋、玻璃和金属氧化物涂层玻璃以及它们的混合物,且所述珠光剂以按所述组合物的重量计 0.02%至 0.2%的含量存在。

洗涤剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及液体组合物领域,优选含水组合物,所述液体组合物包含珠光剂和光敏成分。所述组合物表现出光敏成分的改善的稳定性。

[0002] 发明背景

[0003] 在液体处理组合物的制备中,一直致力于改善其技术能力和美观性。本发明涉及在液体组合物的传统透明或不透明美观性方面的改善。本发明涉及包含光学改性剂的液体组合物,所述光学改性剂能够折射光线,使得所述组合物呈现珍珠般的光泽。

[0004] 珠光可通过在液体组合物中掺入并悬浮珠光剂而获得。珠光剂包括无机天然物质,如云母、鱼鳞、氯化铋和二氧化钛,以及有机化合物,如高级脂肪酸的金属盐、脂族乙二醇酯和脂肪酸链烷醇酰胺。珠光剂可作为粉末、试剂在合适的悬浮剂中的悬浮液而获得;或者如果所述试剂为结晶,其可以就地产生。

[0005] 洗涤剂组合物和包含珠光剂脂肪酸乙二醇酯的珠光分散体在以下技术中公开: US4,717,501(授予 Kao)、US5,017,305(授予 Henkel)、US6,210,659(授予 Henkel)、US6,835,700(授予 Cognis)。包含珠光剂的液体洗涤剂组合物公开于 US6,956,017(授予 Procter and Gamble)中。用于洗涤精美衣服且包含珠光剂的液体洗涤剂公开于 EP520551B1(授予 Unilever)中。

[0006] 申请人付出努力和费用以改善组合物的美观性,优选地将随后得到的组合物包装在透明或半透明的包装内,例如瓶子、盒子、桶或水溶性薄膜。然而所述组合物的对于性能而言属于基本的或至少优选的成分对光敏感。将所述组合物包装在透明或半透明的包装中增加了这些光敏成分的不稳定风险。重要的是尽可能地保护这些光敏成分以保持产品的稳定性、美观性和尽可能长久的性能,尤其是因为产品可能留在仓库或在货架上保持一段时间,潜在地有几个月的时间。

[0007] 以前已经描述过作为珠光剂的氯化铋同样对光敏感,具体文献为 Ke-Lei Zhang 等人的 Applied Catalysts :Environmental. 68(2006), pp125-129。在这篇报道中,氯化铋被报道为一种在暴露于光时可以分解染料的光催化剂。

[0008] 尽管存在以上事实,但令人吃惊地发现,包含无机珠光剂的组合物表现出光敏成分的改善的稳定性。

[0009] 发明概述

[0010] 如本发明所述,所提供的液体洗涤剂组合物包含大于 5% 的阴离子表面活性剂、小于 25% 的非离子表面活性剂、光敏成分和无机珠光剂。

[0011] 根据本发明的另一个实施方案,所提供使用的组合物包含大于 5% 的阴离子表面活性剂、小于 25% 的非离子表面活性剂和无机珠光剂以改善所述组合物中光敏成分的稳定性。

[0012] 发明详述

[0013] 本发明的液体组合物适于用作衣物洗涤或硬质表面清洁处理组合物。所谓术语衣物洗涤处理组合物是指旨在包括所有用于处理洗涤衣物的液体组合物,包括清洁组合物和

软化组合物或调理组合物。术语硬质表面处理组合物旨在包括所有用于处理硬质表面如厨房或浴室表面以及在用手或自动盘碟洗涤操作中的盘碟和炊具的液体组合物。

[0014] 本发明的组合物为液体,但可以被包装在容器中或作为胶囊包封和/或组合剂量。后一种形式更详细地描述于下文中。液体组合物可以为含水的或非水性的。当所述组合物为含水的时,它们可包含 2%至 90%的水,更优选 20%至 80%的水,最优选 25%至 65%的水。非水性的组合物包含小于 12%的水,优选小于 10%,最优选小于 9.5%的水。用于组合剂量产品(其包含包层在水溶性薄膜内的液体组合物)中的组合物通常被描述为是非水性的。根据本发明用于此用途的组合物包含 2%至 15%的水,更优选 2%至 10%的水,并且最优选约 4%至 9%的水。

[0015] 在 20s^{-1} 和 21°C 下,本发明的组合物优选地具有 1 至 1500 厘泊 (1 至 1500mPa*s),更优选约 100 至 1000 厘泊 (100 至 1000mPa*s),并且最优选 200 至 500 厘泊 (200 至 500mPa*s) 的粘度。粘度可用常规方法确定。然而,使用得自 TA Instruments 的 AR 550 流变仪,使用 40mm 直径和 500 μm 的间隙尺寸的厚钢板锭子,来测量根据本发明的粘度。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。更优选的衣物洗涤剂液体组合物具有约 100 厘泊至 1500 厘泊,更优选 100 至 1000cps 的高剪切速率粘度。单位剂量衣物洗涤剂液体组合物具有 400 至 1000cps 的高剪切速率粘度。衣物洗涤软化组合物具有 10 至 1000,更优选 10 至 800cps,最优选 10 至 500cps 的高剪切速率粘度。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。

[0016] 添加了珠光剂的组合物优选为透明或半透明的,但也可为不透明的。所述组合物(在添加所述珠光剂之前)优选具有 5 至 3000NTU 的绝对浊度,如用浊度型浊度计所测。根据本发明的浊度使用得自 McVanInstruments, Australia 的具有探针 NEP260 的 Analyte NEP160 来测量。在本发明的一个实施方案中,已发现即使具有超过 2800NTU 浊度的组合物也可用适量的珠光材料制成具有珍珠般的光泽。然而申请人已发现,当组合物的浊度增加时,穿过组合物的透光率将减少。该透光率的减少导致更少的珠光颗粒发射光,这进一步导致珠光效果的降低。因此申请人已发现,该效果可通过加入更高含量的珠光剂而得到一定程度的改善。然而,在浊度为 3000NTU 时达到阈值。在达到阈值之后,加入更多的珠光剂并不会改善珠光效果的水平。

[0017] 在另一个实施方案中,本发明包括液体衣物洗涤剂,所述液体衣物洗涤剂包含珠光剂如涂层的或未涂层的云母、氯化铋或等等,以及与其结合在一起的高含量(如按所述组合物重量计 1%至 7%)的织物护理有益剂如取代或未取代的硅氧烷。后者以预乳化形式被掺入所述组合物中。适宜的硅氧烷可商购自供应商如 Dow Corning、Wacker、Shin-Etsu 和其它公司。任选地此类组合物可以具有相对较高的粘度,粘度在 20s^{-1} 和 21°C 下为至少 500 至 4000 和在 0.1s^{-1} 和 21°C 下为至少 3000 至 20000。在此类组合物中,适宜的外部结构剂为三羟基硬脂酸甘油酯,其含量按所述组合物计在约 0.05%至约 1%的范围内。可以使用任何其它适宜的外部结构剂,或者可以使用表面活性剂-结构化的制剂。沉积助剂,例如得自 Nalco 的丙烯酰胺/甲基丙烯酰胺氨基丙基三甲基氯化铵,优选在此类制剂中使用,其含量按所述组合物的重量计为约 0.1%至 0.5%。

[0018] 如通过在软化水中将液体溶解至 1% 的含量时所测得, 本发明的液体优选具有 3 至 10, 更优选 5 至 9, 甚至更优选 6 至 9, 最优选 7.1 至 8.5 的 pH。

[0019] 优选地, 所述组合物被包装在半透明的或透明的容器中, 例如瓶子、桶、盒子或等等。

[0020] 表面活性剂或去污表面活性剂

[0021] 本发明的组合物包含大于 5% 的阴离子表面活性剂和小于 25% 的非离子表面活性剂。更优选的组合物包含大于 10% 的阴离子表面活性剂。更优选的组合物包含小于 15%, 更优选小于 12% 的非离子表面活性剂。

[0022] 本文的组合物也可以包含两性离子的、两性的或阳离子型表面活性剂以及它们的混合物。更优选的表面活性剂选自由下列组成的组: 阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂以及它们的混合物。优选地, 组合物基本上不含甜菜碱表面活性剂。可用于本发明的洗涤剂表面活性剂描述于 1972 年 5 月 23 日公布的 Norris 的美国专利 3,664,961、1975 年 12 月 30 日公布的 Laughlin 等人的美国专利 3,919,678、1980 年 9 月 16 日公布的 Cockrell 的美国专利 4,222,905 和 1980 年 12 月 16 日公布的 Murphy 的美国专利 4,239,659 中。阴离子和非离子表面活性剂是优选的。

[0023] 可用的阴离子表面活性剂本身可为几种不同的类型。例如, 高级脂肪酸的水溶性盐, 即“皂”, 是本发明组合物中可用的阴离子表面活性剂。这包括碱金属皂, 如包含约 8 至约 24 个碳原子, 优选约 12 至约 18 个碳原子的高级脂肪酸的钠盐、钾盐、铵盐和烷醇铵盐。肥皂可以通过脂肪和油的直接皂化制得, 或通过游离脂肪酸的中和制得。尤其可用的是衍生自椰子油和牛油的脂肪酸混合物的钠盐和钾盐, 即, 牛油钠或钾和椰油钠或钾皂。

[0024] 适用于本文的其它非皂阴离子表面活性剂包括水溶性盐, 优选有机硫反应产物的碱金属和铵盐, 所述产物在其分子结构中具有包含约 10 至约 20 个碳原子的烷基和磺酸或硫酸酯基。(包括在术语“烷基”中的是酰基的烷基部分)。合成表面活性剂的这组实例为 a) 钠、钾和铵的烷基硫酸盐, 尤其通过高级醇 (C_8-C_{18} 碳原子) 的硫酸化得到的那些, 如通过还原牛油或椰子油的甘油酯制备的那些; b) 钠、钾和铵的烷基聚乙氧基化物硫酸盐, 尤其是那些其中烷基包含 10 至 22, 优选 12 至 18 碳原子, 并且其中所述聚乙氧基化物链包含 1 至 15, 优选 1 至 6 的乙氧基化部分; 和 c) 钠和钾的烷基苯磺酸盐, 其中烷基包含约 9 至约 15 个碳原子, 为直链或支链构型, 如美国专利 2,220,099 和 2,477,383 中所述的那些类型。尤其有价值的是直链烷基苯磺酸盐, 其中烷基中的平均碳原子数为约 11 至 13, 缩写为 $C_{11}-C_{13}LAS$ 。

[0025] 优选的非离子表面活性剂是化学式 $R^1(OC_2H_4)_nOH$ 的那些, 其中 R^1 为 $C_{10}-C_{16}$ 烷基或 C_8-C_{12} 烷基苯基, 并且 n 为 3 至约 80。尤其优选的是 $C_{12}-C_{15}$ 醇与约 5 至约 20 摩尔的环氧乙烷每摩尔醇的缩合产物, 如 $C_{12}-C_{13}$ 醇与约 6.5 摩尔的环氧乙烷每摩尔醇缩合。

[0026] 光敏成分

[0027] 光敏成分被定义为那些暴露在光下被破坏、灭活或活化的成分。所述光是指具有约 250 至约 460nm 波长的光, 具体地讲具有约 320 至 400nm 波长的有害的 UVA 光, 具体地讲具有约 290 至 320nm 波长的有害的 UVB 光, 具体地讲具有约 250 至 290nm 波长的有害的 UVC 光。光敏成分包括酶、维生素、香料、染料以及它们的混合物。

[0028] 适宜维生素的实例非独家地包括维生素 B 复合物; 包括硫胺素、烟酸、生物素、泛

酸、胆碱、核黄素、维生素 B6、维生素 B12、吡哆素、肌醇、肉毒碱；维生素 A、C、D、E、K 和它们的衍生物如维生素 A 棕榈酸酯和前维生素，例如（即泛醇（前维生素 B5）和泛醇三醋酸酯）以及它们的混合物。

[0029] 可用于本文的合适的去污酶包括蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、纤维素酶、糖酶（包括甘露聚糖酶和内葡聚糖酶）、以及它们的混合物。在冷洗衣和硬质表面清洁应用领域所熟知的的所有此类酶均适用于本文。可按照其领域所提出的量使用酶，例如按照供应商，如 Novo 和 Genencor 所推荐的量。组合物中酶的一般含量为约 0.0001% 至约 5%。在本发明的某些实施方案中，当存在酶时，它们可使用的量非常低，例如约 0.001% 或更低；或者依照本发明可以将它们以更高的含量用于加强式衣物洗涤剂制剂中，例如约 0.1% 和更高。

[0030] 如本文所用，术语“香料”包括单独的香料成分以及香料谐香剂。可将香料成分在加入本发明的洗涤剂组合物中之前预混形成香料谐香剂。本文香料也可以包括香料微囊。香料微胶囊包含包封在由选自下列组成的组制成的胶囊中的香料原料：尿素和甲醛、三聚氰胺和甲醛、酚和甲醛、明胶、聚氨酯、聚酰胺、纤维素醚、纤维素酯、聚甲基丙烯酸酯以及它们的混合物。胶囊包封技术可参见由 Beni ta 和 Simon 编辑的 (marcel Dekker Inc. 1996 年) “Microencapsulation”: methods and industrial applications。

[0031] 香料谐香剂在洗涤剂组合物中的含量按所述洗涤剂组合物的重量计通常为约 0.0001% 至约 2% 或更高，如至约 10%；优选约 0.0002% 至约 0.8%，更优选约 0.003% 至约 0.6%，最优选约 0.005% 至约 0.5%。

[0032] 在所述香料谐香剂中，香料成分的含量按所述香料谐香剂的重量计通常为约 0.0001%（更优选地 0.01%）至约 99%，优选约 0.01% 至约 50%，更优选约 0.2% 至约 30%，甚至更优选约 1% 至约 20%，最优选约 2% 至约 10%。示例性香料成分和香料谐香剂描述于美国专利 5,445,747、美国专利 5,500,138、美国专利 5,531,910、美国专利 6,491,840 和美国专利 6,903,061 中。

[0033] 可能被紫外光破坏的着色剂染料的非限制性实例包括得自 Crompton 的酸性蓝 145，以及以下实例：得自 Hilton Davis、Knowles 和 Tri-Con 的酸性蓝 (Hidacid blue)、得自 Sandoz Corp. 的酞菁绿 No. 7、FD&C 绿 No. 7、酸性蓝 1、酸性蓝 80、酸性紫 48 和酸性黄 17；得自 Warner Jenkinson Corp. 的 D&C 黄 10。存在染料的含量为所述组合物的 0.001% 至 1%，优选 0.01% 至 0.4%。

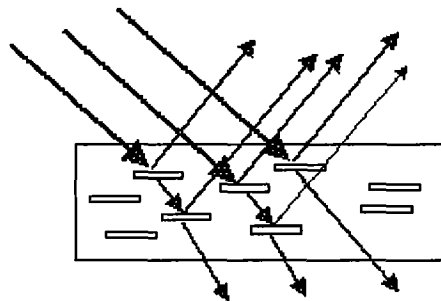
[0034] 珠光剂

[0035] 根据本发明的珠光剂为结晶的或玻璃质固体，能够反射和折射光线以产生珠光效果的透明或半透明化合物。通常，珠光剂为结晶的颗粒，在掺入了它们的组合物中是不溶解的。优选地，珠光剂具有薄片或球体的形状。根据本发明，球体将被解释为一般的球形。粒度跨过球体的最大直径测量。片状颗粒是指颗粒的两个尺寸（长度和宽度）为第三个尺寸（深度或厚度）的至少 5 倍。其它晶形，如立方体或针状体或其它晶形，不显示珠光效果。许多珠光剂如云母是具有单斜结晶的天然矿物。形状似乎影响试剂的稳定性。球形，甚至更优选地片状试剂，是最成功地稳定化的。

[0036] 珠光剂是文献中已知的，但一般用于洗发剂、调理剂或个人清洁应用。它们被描述为是向组合物赋予珍珠母外观的物质。珠光的机理由 R. L. Crombie 在 International Journal of Cosmetic Science, 第 19 卷, 第 205 至 214 页中描述。不受理论的约束，据信

珠光通过由下图所示的光线的镜面反射产生。当它们在组合物中以不同的含量彼此基本平行放置时,由珠光小片或球体所反射的光线产生深度感和光泽感。一些光线从珠光剂上反射,而剩余的光线将穿过试剂。穿过珠光剂的光线可直接穿过或被折射。反射的、折射的光线产生不同的颜色、亮度和光泽。

[0037]



[0038] 所述珠光剂优选具有小于 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的 D0.99 (有时称为 D99) 体积粒度。更优选地,所述珠光剂具有小于 $40\text{ }\mu\text{m}$, 最优选小于 $30\text{ }\mu\text{m}$ 的 D0.99。最优选地,颗粒具有大于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的体积粒度。最优选地,所述珠光剂具有 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $50\text{ }\mu\text{m}$, 更优选 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 至 $25\text{ }\mu\text{m}$, 并且最优选 $1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的粒度分布。所述 D0.99 为粒度相对于粒度分布的量度,并且在这种情况下是指 99% 的颗粒具有小于 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的体积粒度。使用可得自 Malvern Instruments Ltd. 的 Hydro 2000G 设备来测量体积粒度和粒度分布。粒度具有稳定所述试剂的作用。粒度和分布越小,它们就越容易被悬浮。然而,如果减小珠光剂的粒度,则也将会降低试剂的功效。

[0039] 不受理论的约束,申请人相信在珠光剂和其所悬浮的液体介质的界面处的光线的传输取决于受 Fresnel 公式支配的物理定律。被珠光剂反射的光线的比例随着在珠光剂和液体介质之间的折射指数的差异的增加而增加。其余的光线将根据能量守恒而折射,并且穿过液体介质传输直至其遇到另一个珠光剂表面。因此,为了使包含珠光剂的组合物赋予可见的珠光,据信在折射指数方面的差异必须足够高,以使充足的光线以与被折射的光线的量成比例地反射。

[0040] 包含较少的水和较多的有机溶剂的液体组合物与包含更多水的组合物相比通常将具有更高的折射指数。因此申请人已发现,在此类具有高折射率的组合物中,折射率不够高的珠光剂不会赋予足够的可见珠光,即使在所述组合物中以高含量被引入(通常超过 3%)。因此,优选使用具有高折射率的珠光颜料,以便将所述制剂中的颜料含量保持在相当低的水平。因此,优选选择珠光剂,使其具有超过 1.41,更优选超过 1.8,甚至更优选超过 2.0 的折射指数。优选地,在珠光剂和然后添加了珠光剂的组合物或介质之间的折射指数的差异为至少 0.02。优选地,在珠光剂和组合物之间的折射指数的差异为至少 0.2,更优选至少 0.6。申请人已发现,试剂的折射指数越高,试剂在产生珠光效果方面就越有效。然而,该效果还取决于试剂和组合物折射指数上的差异。差异越大,感觉到的效果就越大。

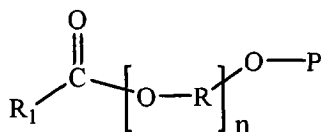
[0041] 本发明的液体组合物优选包含按所述组合物的重量计 0.01% 至 2.0% 的 100% 活性珠光剂。更优选地,液体组合物包含按所述组合物的重量计 0.01% 至 0.5%, 更优选 0.01% 至 0.35%, 甚至更优选 0.01% 至 0.2% 的 100% 活性珠光剂。申请人已发现,不管组合物中的上述粒度和含量如何,向液体组合物递送良好的以及消费者优选的珠光效果是可能的。

[0042] 所述珠光剂可以是有机或无机的。

[0043] 有机珠光剂：

[0044] 合适的珠光剂包括具有下式的亚烷基二元醇的单酯和 / 或二酯：

[0045]



[0046] 其中 R_1 为直链或支链的 C12-C22 烷基；

[0047] R 为直链或支链的 C2-C4 亚烷基；

[0048] P 选自 H、C1-C4 烷基或 $-\text{COR}_2$ ， R_2 为 C4-C22 烷基，优选 C12-C22 烷基；和 $n = 1$ 至 3。

[0049] 在本发明的一个实施方案中，长链脂肪族酯具有上述的一般结构，其中 R_1 为直链或支链的 C16-C22 烷基，R 为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ，并且 P 选自 H，或 $-\text{COR}_2$ ，其中 R_2 为 C4-C22 烷基，优选 C12-C22 烷基。

[0050] 典型的实例为乙二醇、丙二醇、二甘醇、一缩二丙二醇、三甘醇或四甘醇与包含约 6 至约 22，优选约 12 至约 18 个碳原子的脂肪酸，如己酸、辛酸、2-乙基己酸、癸酸、月桂酸、异十三酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、异硬脂酸、油酸、反油酸、岩芹酸、亚油酸、亚麻酸、花生酸、顺式-9-二十碳烯酸、二十二烷酸、芥酸、以及它们的混合物的单酯和 / 或二酯。

[0051] 在一个实施方案中，乙二醇单硬脂酸酯 (EGMS) 和 / 或乙二醇二硬脂酸酯 (EGDS) 和 / 或聚乙二醇一硬脂酸酯 (PGMS) 和 / 或聚乙二醇二硬脂酸酯 (PGDS) 是用于组合物中的珠光剂。这些材料有若干商业来源。例如，PEG6000MS[®] 可得自 Stepan，Empilan EGDS/A[®] 可得自 Albright 和 Wilson。

[0052] 在另一个实施方案中，珠光剂包含重量比率为约 1 : 2 至约 2 : 1 的乙二醇二酯 / 乙二醇单酯的混合物。在另一个实施方案中，发现包含重量比率为约 60 : 40 至约 50 : 50 的 EGDS/EGMS 混合物的珠光剂在水悬浮液中是尤其稳定的。

[0053] 共结晶试剂：

[0054] 任选地，共结晶试剂用来增强有机珠光剂的结晶，使得珠光颗粒在所得产品中形成。合适的共结晶试剂包括但不限于脂肪酸和 / 或脂肪醇，其具有直链或支链的、任选羟基取代的，包含约 12 至约 22，优选约 16 至约 22，并且更优选约 18 至 20 个碳原子的烷基，如棕榈酸、亚油酸、硬脂酸、油酸、蓖麻酸、二十二碳酸、十六 / 十八醇、羟基硬脂醇、二十二醇、亚油醇、亚麻醇、以及它们的混合物。

[0055] 当选择比有机珠光剂具有更高熔点的共结晶试剂时，已发现在这些共结晶试剂和上述有机珠光剂的熔融混合物中，所述共结晶试剂通常最先固化形成均匀分布的颗粒，所述颗粒用作珠光剂随后结晶的晶核。经过适当选择有机珠光剂和共结晶试剂之间的比率，可控制所得的结晶尺寸以增强所得产品的珠光外观。已发现，如果使用太多的共结晶试剂，所得产品将表现出较少的吸引人的珠光外观和更多的不透明外观。

[0056] 在其中存在共结晶试剂的一个实施方案中，所述组合物包含 1% 重量至 5% 重量的 C12-C20 脂肪酸、C12-C20 脂肪醇或它们的混合物。

[0057] 在另一个实施方案中，有机珠光剂和共结晶试剂之间的重量比率在约 3 : 1 至约

10 : 1, 或约 5 : 1 至约 20 : 1 的范围内。

[0058] 广泛用来生产包含有机珠光剂的组合物的一种方法是使用在室温下为固体的有机珠光材料。将这些材料加热至高于它们的熔点之上, 并且将其加入组合物的制备中。冷却之后, 珠光剂的光泽出现在所得组合物中。然而, 由于整批生产物料必须被加热到与珠光材料熔融温度对应的温度, 并且在产品中仅通过形成均匀的熔融混合物且应用适当控制的冷却和搅拌条件才能获得均匀的珠光, 该方法可具有缺点。

[0059] 将有机珠光剂掺入到组合物中的一种可供选择的且优选的方法是使用预结晶的有机珠光分散体。该方法被本领域的技术人员称为“冷珍珠”。在该可供选择的方法中, 长链脂肪族酯被熔融, 与载体混合物混合, 并在载体中再结晶至最佳粒度。所述载体混合物通常包含表面活性剂, 优选 2% 至 50% 的表面活性剂以及余量的水和任选的助剂。限定尺寸的珠光结晶可通过适当地选择表面活性剂载体混合物、混合和冷却条件来获得。制造冷珍珠的方法描述于美国专利 US4, 620, 976、US4, 654, 163 (均转让给 Hoechst) 和 WO2004/028676 (转让给 Huntsman International)。许多冷珍珠是可商购获得的。这些包括商品名, 如 Stepan、Pearl-2 和 Stepan Pearl 4 (由 Stepan Company Northfield, IL 生产), Mackpearl 202、Mackpearl 15-DS、Mackpearl DR-104、Mackpearl DR-106 (均由 McIntyre Group, Chicago, IL 生产), Euperlan PK900Benz-W 和 Euperlan PK 3000AM (由 Cognis Corp 生产)。

[0060] 掺入有机珠光剂的本发明的典型实施方案为包含按所述组合物的重量计 0.1% 至 5% 的有机珠光剂、按所述组合物的重量计 0.5% 至 10% 的分散的表面活性剂、以及任选地在溶剂体系中的有效量的共结晶试剂的组合物, 所述溶剂体系包含水和任选的一种或多种有机溶剂, 并且还包含按所述组合物的重量计 5% 至 40% 的去污表面活性剂和按所述组合物的重量计至少 0.01%, 优选至少 1% 的一种或多种衣物洗涤辅助物质, 如香料、织物软化剂、酶、漂白剂、漂白活化剂、偶联剂或它们的组合。

[0061] 共结晶试剂的“有效量”是指在给定的成套工艺参数下足以产生珠光剂的期望结晶尺寸和尺寸分布的含量。在一些实施方案中, 共结晶试剂的量在每 100 重量份有机珠光剂 5 至 30 份的范围内。

[0062] 适宜于冷珍珠的分散表面活性剂包括烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐以及它们的混合物, 其中所述烷基为直链或支链的 C12-C14 烷基。典型的实例包括但不限于月桂基硫酸钠和十二烷基硫酸铵。

[0063] 在本发明的一个实施方案中, 所述组合物包含 20% 重量至 65% 重量的水; 5% 重量至 25% 重量的烷基硫酸钠或烷基醚硫酸盐分散表面活性剂; 和 0.5% 重量至 15% 重量的乙二醇单硬脂酸酯和乙二醇二硬脂酸酯, 其重量比率为 1 : 2 至 2 : 1。

[0064] 在本发明的另一个实施方案中, 所述组合物包含 20% 重量至 65% 重量的水; 5% 重量至 30% 重量的烷基硫酸钠或烷基醚硫酸盐分散表面活性剂; 5% 重量至 30% 重量的长链脂肪族酯和 1% 重量至 5% 重量的 C12-C22 脂肪醇或脂肪酸, 其中长链脂肪族酯与脂肪醇和 / 或脂肪酸的重量比率在约 5 : 1 至约 20 : 1, 或约 3 : 1 至约 10 : 1 的范围内。

[0065] 在本发明的另一个实施方案中, 所述组合物包含按所述组合物的重量计至少约 0.01%, 优选约 0.01% 至约 5% 的珠光剂、有效量的共结晶试剂和一种或多种以下成分: 去污表面活性剂; 阴离子染料固定剂; 包含水和有机溶剂的溶剂体系。该组合物还可包含其

它衣物洗涤和织物护理助剂。

[0066] 用于掺入有机珠光剂的生产工艺：

[0067] 所述冷珍珠通过加热包含 2% 至 50% 表面活性剂、余量的水和其它助剂的载体至温度高于有机珠光剂和共结晶试剂的熔点，通常约 60℃ 至 90℃，优选约 75℃ 至 80℃ 而生产。将有机珠光剂和共结晶试剂添加到混合物中并混合约 10 分钟至约 3 小时。任选地，然后将温度升至约 80℃ 至 90℃。可使用高剪切研磨装置以产生所期望的珠光剂的分散体液滴尺寸。

[0068] 以约 0.5℃ / 分钟至 5℃ / 分钟的冷却速率冷却混合物。作为另外一种选择，冷却以两步法进行，该两步法包括通过将混合物一次通过热交换器而瞬时冷却的步骤和缓慢冷却的步骤，其中所述混合物以约 0.5℃ / 分钟至 5℃ / 分钟的冷却速率冷却。珠光剂如长链脂肪族酯的结晶在温度达到约 50℃ 时开始；所述结晶的迹象是混合物粘度的大幅度增加。将混合物冷却至约 30℃ 并且停止搅拌。

[0069] 随后，可将所得的冷珍珠预结晶有机珠光分散体在搅拌下掺入到液体组合物中，并且无需任何外加的热量。所得产品具有吸引人的珠光外观，并且在典型的储存条件下可以保持稳定数月。换言之，所得的产品在数月内保持其珠光外观，并且冷珍珠不会表现出从所述组合物基质中分离或分层。

[0070] 无机珠光剂：

[0071] 无机珠光剂包括选自由下列组成的组的那些：云母、金属氧化物涂层云母、二氧化硅涂层云母、氯化铋涂层云母、氯化铋、肉豆蔻酸十四烷基酯、玻璃、金属氧化物涂层玻璃、鸟嘌呤、闪光剂（聚酯或金属）以及它们的混合物。

[0072] 适宜的云母包括白云母或氟羟钾铝。云母片优选地用薄的金属氧化物层包被。优选的金属氧化物选自由下列组成的组：金红石、二氧化钛、氧化铁、氧化锡、氧化铝以及它们的混合物。结晶的珠光层通过在约 732℃ 煅烧用金属氧化物涂层云母形成。所述热量产生不溶于树脂的惰性颜料，具有稳定的颜色，并经得起后续加工的热应力。

[0073] 这些珠光剂中的颜色通过在金属氧化物层的顶部和底部表面以镜面反射角反射的光线之间的干涉作用而显现。当视角转换到非镜面反射角时，试剂损失颜色强度并提供珠光外观。

[0074] 更优选的无机珠光剂选自由下列组成的组：云母和氯化铋以及它们的混合物。最优选的无机珠光剂是云母。可商购获得的合适的无机珠光剂以商品名 Iriodin、Biron、Xirona、Timiron、Colorona、Dichrona、Candurin 和 Ronastar 得自 Merck。其它可商购获得的无机珠光剂可以商品名 Biju、Bi-Lite、Chroma-Lite、Pearl-Glo、Mearlite 得自 BASF (Engelhard, Mearl) 和以商品名 Prestige Soft Silver 和 Prestige Silk Silver Star 得自 Eckart。

[0075] 有机珠光剂，例如乙二醇一硬脂酸酯和乙二醇二硬脂酸酯，仅当所述组合物在运动时提供珠光。因此，仅当所述组合物被倾倒时，所述组合物才表现出珠光。由于提供动态和静态珠光，因此无机珠光材料是优选的。所谓动态珠光是指当所述组合物在运动时组合物表现出珠光效果。所谓静态珠光是指当所述组合物为静态时组合物表现出珠光。

[0076] 无机珠光剂可以粉末形式获得，或以粉末在适当的悬浮剂中的浆液形式获得。合适的悬浮剂包括羟基硬脂酸乙基己酯、氢化蓖麻油。可将粉末或粉末的浆液加入到组合物

中而无需任何附加的工序。

[0077] 任选的组合物成分

[0078] 本发明的液体组合物可包含其它成分,所述其它成分选自下文提出的任选成分的目录。除非下文指定,具体衣物洗涤助剂的“有效量”按洗涤剂组合物的重量计优选为 0.01%,更优选 0.1%,甚至更优选 1%至 20%,更优选至 15%,甚至更优选至 10%,还甚至更优选至 7%,最优选至 5%。

[0079] 织物护理有益剂

[0080] 本组合物的一种优选的任选成分为织物护理有益剂。如本文所用,“织物护理有益剂”是指任何以下物质:当衣服/织物上存在适量的该物质时,其能够向衣服和织物,尤其是棉制衣物和含棉高的衣服和织物提供织物护理有益效果,例如织物软化、颜色保护、减少起球/起毛、抗磨损、抗褶皱等等。织物护理有益剂的非限制性实例包括阳离子表面活性剂、硅氧烷、聚烯烃蜡、胶乳、油质糖衍生物、阳离子多糖、聚氨酯以及它们的混合物。

[0081] 当存在于本发明优选的组合物中时,在某些实施方案中,织物护理有益剂的适宜含量按所述组合物的重量计为最多约 30%,更通常约 1%至约 20%,优选约 2%至约 10%。

[0082] 为了本发明的目的,硅氧烷衍生物为任何如下硅氧烷物质,所述硅氧烷物质可递送织物护理有益效果并可作为乳液、胶乳、分散体、悬浮液等与适宜的表面活性剂在洗衣用产品配制之前掺入到液体处理组合物中。合适的硅氧烷包括硅氧烷液,如聚(二)烷基硅氧烷,尤其是聚二甲基硅氧烷和环状的硅氧烷。本发明的聚二甲基硅氧烷衍生物包括但不限于有机官能团的硅氧烷。含官能团的硅氧烷的一个实施方案为描述于 US 6,903,061B2、US6,833,344 和 WO-02/018528 中的 ABn 型硅氧烷。这些硅氧烷可商购获得的实例为 Waro 和 Silsoft 843,均由 GE Silicones, Wilton, CT. 出售。

[0083] 包括在本发明中的官能化的硅氧烷的实例为硅氧烷聚醚、烷基硅氧烷、苯基硅氧烷、氨基硅氧烷、硅氧烷树脂、硅氧烷硫醇、阳离子硅氧烷等。

[0084] 具有一种或多种不同类型的官能团如氨基、烷氧基、烷基、苯基、聚醚、丙烯酸酯、氢化硅、巯丙基、羧酸、季铵化的氮的官能化的硅氧烷或共聚物是适宜的。可商购获得的硅氧烷的非限制性实例包括 SM2125、Silwet7622,可从 GE Silicones 商购获得,以及 DC8822 和 PP-5495,和 DC-5562,均可从 Dow Corning 商购获得。其它实例包括 KF-888、KF-889,两者都得自 Shin Etsu Silicones, Akron, OH; **Ultrasil[®] SW-12, Ultrasil[®] DW-18, Ultrasil[®] DW-AV, Ultrasil[®] Q-Plus, Ultrasil[®] Ca-1, Ultrasil[®] CA-2, Ultrasil[®] SA-1 和 Ultrasil[®] PE-100** 全部得自 Noveon Inc., Cleveland, OH. 附加的非限制性实例包括得自 Somerville 的 Phoenix Chemical Inc. 的 **Pecosil[®] CA-20, Pecosil[®] SM-40, Pecosil[®] PAN-150**。

[0085] 适用于本发明中的油质糖衍生物在 W098/16538 中提出。在本发明的情况下,初始的 CPE 或 RSE 分别代表环状的多羟基化合物衍生物或还原的糖类衍生物,其由 35%至 100%的环状的多羟基化合物的羟基或还原的糖类产生,所述糖类被酯化和/或醚化,并且其中至少两个或更多个酯或醚基独立地连接到 C8 至 C22 烷基或链烯基链上。尤其优选的是得自单糖和二糖的 CPE 和 RSE。单糖的实例包括木糖、阿拉伯糖、半乳糖、果糖和葡萄糖。还原糖类的实例为脱水山梨糖醇。二糖的实例为蔗糖、乳糖、麦芽糖和纤维二糖。蔗糖是尤其优选的。

[0086] 尤其优选的是含有 4 个或更多个酯基的蔗糖酯。这些可以商品名 Olean 从 The Procter and Gamble Co mPany, Cincinnati OH 商购获得。

[0087] 所有提供织物护理有益效果的可分散聚烯烃均可被用作根据本发明中的水不溶性织物护理有益剂。聚烯烃可为蜡、乳液、分散体或悬浮液的形式。

[0088] 优选地,聚烯烃可以是聚乙烯、聚丙烯、或它们的混合物。聚烯烃可至少部分改性以包含各种官能团,例如羧基、烷基酰胺、磺酸或酰胺基。更优选地,本发明中所使用的聚烯烃可至少局部地被羧基改性,或者换句话说讲被氧化。具体地讲,被氧化或被羧基改性的聚乙烯在本发明组合中是优选的。

[0089] 聚合物胶乳通常通过乳液聚合方法制备,其包括一种或多种单体、一种或多种乳化剂、引发剂,以及本领域普通的技术人员熟悉的其它组分。所有提供织物护理有益效果的聚合物胶乳均可用作本发明的水不溶性织物护理有益剂。合适的聚合物胶乳的非限制性实例包括公开于以 Rhodia Chimie 公布的 WO 02/018451 中的那些。另外的非限制性实例包括用于生产聚合物胶乳的单体,例如:

[0090] 1) 100% 或纯丙烯酸丁酯;

[0091] 2) 含有至少 20% (重量单体比率) 丙烯酸丁酯的丙烯酸丁酯和丁二烯混合物;

[0092] 3) 丙烯酸丁酯和小于 20% (重量单体比率) 的除了丁二烯以外的其它单体;

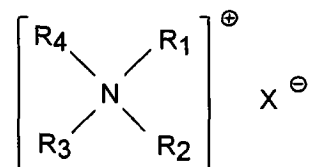
[0093] 4) 含有 C6 或大于 C6 烷基碳链的丙烯酸烷基酯;

[0094] 5) 含有 C6 或大于 C6 烷基碳链的丙烯酸烷基酯和小于 50% (重量单体比率) 的其它单体;

[0095] 6) 第三单体 (小于 20% 重量单体比率) 被加入到 1) 至 5) 的单体体系中。

[0096] 阳离子表面活性剂是另一类可用于本发明的护理活性物质。阳离子表面活性剂的实例具有下式

[0097]



[0098] 并已公开于 US2005/0164905 中,其中 R_1 和 R_2 独立地选自由下列组成的组: C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 羟烷基、苄基和 $-(C_nH_{2n}O)_xH$, 其中 x 具有 2 至 5 的值;并且 n 具有 1 至 4 的值; X 为阴离子;

[0099] 每个 R_3 和 R_4 为 C_8 - C_{22} 烷基或 (2) R_3 为 C_8 - C_{22} 烷基且 R_4 选自由下列组成的组: C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 羟烷基、苄基、 $-(C_nH_{2n}O)_xH$, 其中 x 具有 2 至 5 的值;并且 n 具有 1 至 4 的值。

[0100] 另一种优选的织物护理有益剂是脂肪酸。当沉积到织物上时,脂肪酸或其皂将向洗涤织物提供织物护理 (柔软性、形状保持)。有用的脂肪酸 (或皂 = 碱金属皂,如脂肪酸的钠、钾、铵和烷基铵盐) 为高级脂肪酸,该高级脂肪酸包含约 8 至约 24 个碳原子,更优选约 12 至约 18 个碳原子。肥皂可以通过脂肪和油的直接皂化制得,或通过游离脂肪酸的中和制得。尤其可用的是衍生自椰子油和牛油的脂肪酸混合物的钠盐和钾盐,即,牛油钠或钾和椰油钠或钾皂。脂肪酸可以得自天然或合成来源,均为饱和的和不饱和的,具有直链或支链的链。

[0101] 沉积助剂

[0102] 如本文所用,“沉积助剂”是指任何在洗涤过程中可显著增强织物护理有益剂在织物上的沉积的阳离子聚合物或阳离子聚合物的组合。优选地,有效的沉积助剂可通过物理作用力,如范德瓦尔斯力,或非共价化学键,如氢键和/或离子键,对水不溶性织物护理有益剂具有很强的结合能力。优选地,它对于天然纺织纤维,尤其是棉纤维,具有很强的亲和力。

[0103] 优选地,沉积助剂为阳离子聚合物或两性聚合物。本发明的两性聚合物也可具有净的阳离子电荷,即在這些聚合物上的阳离子总电荷超过阴离子总电荷。聚合物的阳离子电荷密度在约 0.05 毫当量/克至约 6 毫当量/克的范围内。电荷密度通过用每重复单元净电荷数目除以重复单元的分子量来计算。在一个实施方案中,所述电荷密度在约 0.1 毫当量/克至约 3 毫当量/克的范围内变化。正电荷可以位于聚合物主链上或聚合物侧链上。

[0104] 沉积助剂的非限制性实例为阳离子多糖、脱乙酰壳多糖及其衍生物和阳离子合成聚合物。更具体地讲,优选的沉积助剂选自由下列组成的组:阳离子羟乙基纤维素、阳离子淀粉、阳离子瓜耳胶衍生物以及它们的混合物。

[0105] 结构式 I 型的可商购获得的纤维素醚包括 JR 30M、JR 400、JR 125、LR 400 和 LK 400 聚合物,均由 Amerchol Corporation (Edgewater NJ) 出售;以及 Celquat H200 和 Celquat L-200,可得自 National Starch and Chemical Company 或 Bridgewater, NJ。阳离子淀粉以商品名 Cato 市售自 National Starch and Chemical Company。阳离子瓜耳胶的实例为 Jaguar C13 和 Jaguar Excel,可得自 Rhodia, Inc. (Cranbury NJ)。

[0106] 根据本发明的优选聚合物的非限制性实例包括包含以下单体的共聚物

[0107] a) 阳离子单体选自下列单体组成的组:N,N-异丁烯酸二烷基氨基烷基酯、N,N-丙烯酸二烷基氨基烷基酯、N,N-二烷基氨基烷基丙烯酰胺、N,N-二烷基氨基烷基甲基丙烯酰胺、它们季铵化的衍生物、乙烯胺及其衍生物、烯丙胺及其衍生物、乙烯基咪唑、季铵化的乙烯基咪唑和二烯丙基二烷基氯化铵。

[0108] b) 并且第二单体选自由下列物质组成的组:丙烯酰胺 (AM)、N,N-二烷基丙烯酰胺、异丁烯酰胺、N,N-二烷基甲基丙烯酰胺、C1-C12 丙烯酸烷基酯、C1-C12 丙烯酸羟烷基酯、C1-C12 丙烯酸羟醚烷基酯、C1-C12 甲基丙烯酸烷基酯、C1-C12 甲基丙烯酸羟烷基酯、乙酸乙烯酯、乙烯醇、乙烯基甲酰胺、乙烯基乙酰胺、乙烯基烷基醚、丁酸乙烯酯及其衍生物、以及它们的混合物。

[0109] 最优选的聚合物是丙烯酰胺-二烯丙基二甲基氯化铵共聚物、丙烯酰胺-甲基丙烯酰胺氨基丙基三甲基氯化铵共聚物、丙烯酰胺-甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯共聚物、丙烯酰胺-甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯共聚物、丙烯酸羟乙酯-甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物、丙烯酸羟丙酯-甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物、丙烯酸羟丙酯-甲基丙烯酰胺氨基丙基三甲基氯化铵共聚物。

[0110] 流变改性剂

[0111] 在本发明的一个优选实施方案中,所述组合物包含流变改性剂。流变改性剂选自由下列组成的组:非聚合的结晶的、羟基功能性材料、聚合流变改性剂,所述聚合流变改性剂向所述组合物的含水液体基质赋予剪切致稀特性。此类流变改性剂优选为在 20s^{-1} 及 21°C 下赋予含水液体组合物 1 至 1500cps 的高剪切粘度和在 $(0.05\text{s}^{-1}$ 及 $21^\circ\text{C})$ 大于

5000cps 的低剪切粘度的那些。使用得自 TA Instruments 的 AR 550 流变仪来测量根据本发明的粘度,所述流变仪使用 40mm 直径的厚钢板锭子和 500 μm 的间隙尺寸。在 20s^{-1} 的高剪切粘度和 0.5^{-1} 的低剪切粘度可从在 21°C 下在 3 分钟时间内 0.1^{-1} 至 25^{-1} 的对数剪切速率扫描获得。结晶的、羟基功能性材料为在基质中就地结晶时在整个组合物基质中形成类丝状结构体系的流变改性剂。聚合的流变改性剂优选地选自聚丙烯酸酯、聚合树胶、其它非树胶多糖、以及这些聚合材料的组合。

[0112] 一般来讲,流变改性剂的含量按本文的组合物的重量计为 0.01% 至 1%,优选 0.05% 至 0.75%,更优选 0.1% 至 0.5%。

[0113] 本发明的组合物的流变改性剂被用来提供“剪切致稀”的基质。剪切致稀流体为当对于所述流体应用剪切时粘度下降的那种。因此,在静止时,即在液体洗涤剂产品储存或运输过程中,组合物的液体基质应该具有较高的粘度。然而,当将剪切施用于组合物时,例如在将组合物从其容器流出或挤出的过程中,基质的粘度应该被降低到可容易和轻松地实现流体产品分配的程度。

[0114] 在与水或其它含水液体结合时可形成剪切致稀流体的物质在本领域通常是已知的。可选择这些物质以用于本文组合物,条件是他们可用于形成具有上文提出的流变学特性的含水液体基质。

[0115] 尤其可用于本发明的组合物的一种结构化试剂包括非聚合的(除了常规的烷氧基化以外)结晶羟基官能物质。当该物质在基质中就地结晶时,其在整个液体基质中可形成类丝状的结构化体系。这些物质通常可描述为结晶的含羟基脂肪酸、脂肪族酯或脂肪族蜡。

[0116] 优选的结晶的、包含羟基的流变改性剂的具体实例包括蓖麻油及其衍生物。尤其优选的是氢化蓖麻油衍生物,例如,氢化蓖麻油和氢化蓖麻蜡。可商购获得的蓖麻油基的结晶含羟基的流变改性剂包括得自 Rheox, Inc. (现为 Elementis) 的 THIXCIN[®]。

[0117] 适于用作结晶的、包含羟基的流变改性剂的可供选择的市售材料为上文式 III 的那些。这类流变改性剂的实例是 R, R 和 S, S 型的 1,4-二-O-苄基-D-苏糖醇和任何旋光活性或非旋光活性的混合物。

[0118] 这些优选的结晶的、包含羟基的流变改性剂以及它们结合到含水剪切致稀基质中更详细地描述于美国专利 6,080,708 和 PCT 公布 WO 02/40627。

[0119] 合适的聚合流变改性剂包括聚丙烯酸酯、多糖或多糖衍生物类的那些。通常用作流变改性剂的多糖衍生物包括聚合树胶物质。这些树胶包括果胶、藻酸盐、阿拉伯半乳糖(阿拉伯树胶)、角叉菜胶、结冷胶、黄原胶和瓜耳胶。

[0120] 另一个供选择的和适宜的流变改性剂是溶剂与聚羧酸盐的组合。更具体地讲,所述溶剂优选为亚烷基二醇。更优选地,所述溶剂为一缩二丙二醇。优选地,所述聚羧酸酯聚合物为聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或它们的混合物。所述溶剂的含量优选为组合物的 0.5% 至 15%,优选 2% 至 9%。所述聚羧酸酯聚合物的含量优选为组合物的 0.1% 至 10%,更优选 2% 至 5%。

[0121] 溶剂组分优选地包含一缩二丙二醇和 1,2-丙二醇的混合物。一缩二丙二醇与 1,2-丙二醇的比率优选为 3:1 至 1:3,更优选 1:1。聚丙烯酸酯优选为不饱和的一或二碳酸与(甲基)丙烯酸的 1 至 30C 烷基酯的共聚物。在另一个优选的实施方案中,所述流

变改性剂为不饱和的一或二碳酸与(甲基)丙烯酸的 1 至 30C 烷基酯形成的聚丙烯酸酯。此类共聚物可以商品名 CarbopolAqua 30 得自 Noveon Inc.。

[0122] 助洗剂

[0123] 本发明的组合物可任选地包含助洗剂。合适的助洗剂在下文中论述：

[0124] 合适的聚羧酸酯助洗剂包括环状的化合物，尤其是脂环烃的化合物，如描述于美国专利 3,923,679、3,835,163、4,158,635、4,120,874 和 4,102,903 中的那些。

[0125] 其它有用的助洗剂包括所述醚羟基多元羧酸盐、马来酸酐与乙烯基醚或乙烯基甲基的共聚物、1,3,5-三羟基苯-2,4,6-三磺酸和羧甲基羟基丁二酸，多元乙酸如乙二胺四乙酸和氨三乙酸的多种碱金属、铵和取代铵盐，以及多元羧酸盐如苯六甲酸、琥珀酸、氧联二琥珀酸、多马来酸、苯 1,3,5-三甲酸、羧甲基羟基丁二酸以及它们的可溶性盐。

[0126] 由于它们的来自于可再生资源的可用性以及生物降解性，柠檬酸盐助洗剂例如柠檬酸以及它们的可溶性盐（尤其是钠盐）是用于重污型液体洗涤剂制剂尤其重要的多元羧酸盐助洗剂。羟基丁二酸氢盐在这些组合物和组合中也是尤其有用的。

[0127] 同样适用于本发明的液体组合物中的是 3,3'-二羧基-4'-氧杂-1,6'-己二酸盐，并且相关的化合物公布于 1986 年 1 月 28 日公布的 Bush 的美国专利 4,566,984 中。有用的琥珀酸助洗剂包括 C5-C20 烷基和链烯基琥珀酸及其盐。这类尤其优选的化合物是十二碳烯基琥珀酸。琥珀酸盐助洗剂具体的实施例包括月桂基琥珀酸盐、肉豆蔻基琥珀酸盐、棕榈基琥珀酸盐、2-十二碳烯基琥珀酸盐（优选的）、2-十五碳烯基琥珀酸盐等等。月桂基琥珀酸盐是该组中优选的助洗剂，并描述于 1986 年 11 月 5 日公布的 EP-A-0200263 中。

[0128] 含氮不含磷的氨基酸盐具体的实施例包括乙二胺二琥珀酸及其盐（乙二胺二琥珀酸盐，EDDS）、乙二胺四乙酸及其盐（乙二胺四乙酸盐，EDTA）和二亚乙基三胺五乙酸及其盐（二亚乙基三胺五乙酸盐，DTPA）。

[0129] 其它适于的多元羧酸盐公开于 1979 年 3 月 13 日公布的 Crutchfield 等人的美国专利 4,144,226 和 1967 年 3 月 7 日公布的 Diehl 的美国专利 3,308,067 中。也可参见 Diehl 的美国专利 3,723,322。这些材料包括脂族羧酸，如马来酸、衣康酸、中康酸、富马酸、乌头酸、柠康酸和亚甲基丙二酸均聚和共聚物的水溶性盐。

[0130] 漂白剂体系

[0131] 适用于本文的漂白剂体系包含一种或多种漂白剂。合适的漂白剂的非限制性实例选自由下列组成的组：催化金属配合物、活性过氧源、漂白活化剂、漂白增强剂、光漂白剂、漂白剂酶、自由基引发剂和次石盐漂白剂。

[0132] 适宜的活性过氧源包括但不限于预先形成的过酸、与漂白活化剂组合的过氧化氢源、或它们的混合物。合适的预先形成的过酸包括但不限于选自下列物质的化合物：过羧酸及其盐、过碳酸及其盐、过亚氨酸及其盐、过一硫酸及其盐、以及它们的混合物。适宜的过氧化氢源包括但不限于选自下列物质的化合物：过硼酸盐化合物、过碳酸盐化合物、过磷酸盐化合物、以及它们的混合物。活性过氧源适合的类型和含量存在于美国专利 5,576,282、6,306,812 和 6,326,348 中。

[0133] 溶剂体系

[0134] 本发明的组合物中的溶剂体系可以是单独包含水或包含有机溶剂与水的混合物的溶剂体系。优选的有机溶剂包括 1,2-丙二醇、乙醇、甘油、一缩二丙二醇、甲基丙烷二醇

以及它们的混合物。也可使用其它低级醇， C_1 - C_4 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方案中可不含溶剂体系，该溶剂体系的含量更通常为约 0.1% 至约 98%，优选至少为约 10% 至约 95%，更通常为约 25% 至约 75%。

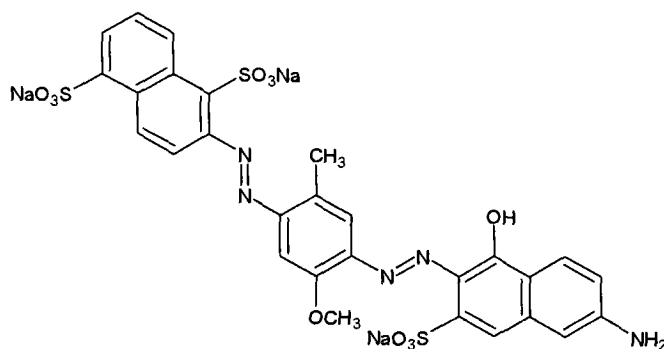
[0135] 织物直接染料和调色染料

[0136] 通常将染料定义为酸性染料、碱性染料、活性染料、分散染料、直接染料、还原染料、硫染料或溶剂染料，等等。就本发明而言，直接染料、酸性染料和活性染料是优选的，直接染料是最优选的。直接染料是一类能够被纤维从包含电解质的水溶液中直接吸收的水溶性染料，大概应归于选择性吸收。在比色指数体系中，直接染料是指多种包含一种或多种阴离子磺酸根基团的平面高度共轭的分子结构。酸性染料是一类通过酸性溶液应用的水溶性阴离子染料。活性染料是一类包含能够与天然或合成纤维分子的某些部分形成共价键的活性基团的染料。从化学结构的观点来看，可用于本文的适宜织物直接染料可以为偶氮化合物、二苯乙烯、噁嗪和酞菁。

[0137] 可用于本文的适宜织物直接染料包括在比色指数中作为直接紫色染料、直接蓝色染料、酸性紫色染料和酸性蓝色染料列出的那些。

[0138] 在一个优选的实施方案中，所述织物直接染料为偶氮直接紫 99，也被称为具有下式的 DV99 染料：

[0139]



[0140] 调色染料可存在于本发明的组合物中。已发现，此类染料在衣物洗涤循环期间表现出良好的着色功效，而不会在洗涤期间表现出不可取的过度积聚。在衣物洗涤剂组合物中包含足量的调色染料，以向在包含洗涤剂的溶液中洗涤的织物提供着色功效。在一个实施方案中，所述组合物包含按重量计约 0.0001% 至约 0.05%，更具体地讲约 0.001% 至约 0.01% 的调色染料。

[0141] 表现出调色功效和根据本发明的洗涤移除值组合的示例性染料包括某些如表 2 中所列的三芳基甲烷蓝色和碱性紫染料、如表 3 中所列的次甲基蓝和碱性紫染料、如表 4 中所列的蒽醌染料、蒽醌染料碱性蓝 35 和碱性蓝 80、偶氮染料碱性蓝 16、碱性蓝 65、碱性蓝 66、碱性蓝 67、碱性蓝 71、碱性蓝 159、碱性紫 19、碱性紫 35、碱性紫 38、碱性紫 48、噁嗪染料碱性蓝 3、碱性蓝 75、碱性蓝 95、碱性蓝 122、碱性蓝 124、碱性蓝 141、尼罗蓝 A 和氧杂蒽染料碱性紫 10、以及它们的混合物。

[0142] 胶囊包封的组合物

[0143] 本发明的组合物可以被胶囊包封在水溶性薄膜中。所述水溶性薄膜可由聚乙烯醇或其它合适的变型、羧甲基纤维素、纤维素衍生物、淀粉、改性的淀粉、糖、聚乙二醇 (PEG)、蜡、或它们的组合制成。

[0144] 在另一个实施方案中,水溶性可包括其它助剂,如乙烯醇和羧酸的共聚物。美国专利 7,022,656B2 (Monosol) 描述了此类薄膜组合物及其优点。由于与洗涤剂的较好相容性,这些共聚物的一个有益效果是袋装洗涤剂的储藏期限的改善。此类薄膜的另一个优点是它们的较好的冷水(低于 10°C)溶解度。其中如果存在的话,共聚物在薄膜材料中的含量按所述薄膜的重量计为至少 60%。所述聚合物可具有任何重均分子量,优选 1000 道尔顿至 1,000,000 道尔顿,更优选 10,000 道尔顿至 300,000 道尔顿,甚至更优选 15,000 道尔顿至 200,000 道尔顿,最优选 20,000 道尔顿至 150,000 道尔顿。优选地,存在于薄膜中的共聚物的 60%至 98%被水解,更优选 80%至 95%被水解以改善材料的溶解度。在一个高度优选的实施中,共聚物包含 0.1mol%至 30mol%,优选 1mol%至 6mol%的所述羧酸。

[0145] 本发明的水溶性薄膜还可包含附加的共聚单体。合适的附加共聚单体包括磺酸盐和乙氧基化物。优选的磺酸的实例为 2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙烷磺酸 (AMPS)。本发明情况下使用的适宜的水溶性薄膜为以商品名 M8630™ 从 Indiana, US 的 Mono-Sol 商购获得的。本文的水溶性薄膜还可包含不同于聚合物或聚合材料的成分。例如,可有利地加入增塑剂,例如甘油、乙二醇、二甘醇、丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、山梨醇以及它们的混合物,附加的水、分解助剂、填充剂、消泡剂、乳化/分散剂、和/或抗粘连剂。所述小袋或水溶性薄膜自身包含洗涤剂添加剂以被递送至所述洗涤水是有益的,例如,有机高分子去污剂、分散剂、染料转移抑制剂。任选地,所述小袋的薄膜表面可擦上细粉以减少摩擦系数。硅铝酸钠、二氧化硅、滑石和直链淀粉是适宜的细粉的实施例。

[0146] 本发明的胶囊包封的小袋可使用任何已知的传统技术制造。更优选地,所述小袋使用水平形式填充热成形技术制造。

[0147] 其它助剂

[0148] 其它适宜清洁助剂的实例包括但不限于烷氧基化的苯甲酸或它们的盐,如三甲氧基苯甲酸或它们的盐 (TMBA);酶稳定体系;螯合剂包括氨基羧酸盐、氨基膦酸盐、无氮膦酸酯和磷-和羧酸酯-游离的螯合剂;无机的助洗剂包括无机的助洗剂如沸石和水溶性有机助洗剂如聚丙烯酸酯、丙烯酸酯/马来酸酯共聚物和类似净化剂,包括阴离子染料固定剂、阴离子表面活性剂络合剂和它们的混合物;包含过氧化氢和过氧化氢酶的泡腾剂体系;光学增白剂或荧光剂;去污聚合物分散剂;抑泡剂;染料;着色剂;填料盐如硫酸钠;水溶助长剂如甲苯磺酸盐、异丙基苯磺酸盐和萘磺酸盐;光触媒剂;可水解表面活性剂;防腐剂;抗氧化剂;防缩水剂;抗皱剂;杀菌剂;杀真菌剂;有色斑块;有色玻璃粉、球体或压出胶水;防晒剂;氟化合物;粘土;冷光剂或化学发光剂;抗腐蚀和/或器具保护剂;碱度来源或其它 pH 调节剂;增溶剂;加工助剂;颜料;自由基清除剂,以及它们的混合物。合适的物质包括描述于美国专利 5,705,464、5,710,115、5,698,504、5,695,679、5,686,014 和 5,646,101 中的那些。助剂的混合物-可以任何比例制备上述组分的混合物。

[0149] 组合物制备

[0150] 本文的组合物通常可通过将成分混合在一起并添加珠光剂来制备。然而,如果使用流变改性剂,优选首先形成预混物,在该预混物中将流变改性剂分散到最终用于构成所述组合物的一部分水中。形成该预混物,使其包含结构化液体。

[0151] 当该预混物在搅拌下时,随后可将表面活性剂和基本的洗涤辅助物质连同水和任何要使用的任选洗涤剂组合物助剂一起加入这种结构化的预混物中。这些物质向预混物添

加的任何简便次序（或就此而言，这些组合物组分的同时添加）均可行。结构化的预混物与其余的组合物组分的所得组合形成含水液体基质，珠光剂将被加入到该基质中。

[0152] 在一个尤其优选的实施方案中，其中使用了结晶的、含羟基结构剂，以下步骤可用于活化结构剂：

[0153] 1) 通过将结晶的羟基稳定剂（优选以按所述预混物的重量计约 0.1% 至约 5% 的量）与水（其含量按所述预混物的重量计为至少 20%）以及一种或多种将被用于组合物的表面活性剂和任选包括于洗涤剂组合物的所有盐组合，形成预混物。

[0154] 2) 将步骤 1) 中形成的预混物加热至结晶的含羟基结构剂的熔点以上。

[0155] 3) 在搅拌该混合物的同时，将步骤 2) 中形成的热的预混物冷却至室温，以在该混合物中形成类丝状的结构化体系。

[0156] 4) 将洗涤剂组合物组分的剩余部分以任何顺序连同余量的水一起分别混合，从而形成分离的混合物。

[0157] 5) 于是将得自步骤 3 的结构化预混物和得自步骤 4 的独立的混合物在搅拌下混合以形成结构化的含水液体基质，明显可见珠状物将被混入该基质中。

实施例

[0158] 以下非限制性实施例对本发明进行了说明。除非另外指明，所有百分比均按重量计。

实施例	1	2
C14-15 烷基聚乙氧基化物 (8)	4.7	4.7
C12-14 烷基聚乙氧基化物 (3) 硫酸钠盐	2.3	2.3
C12 直链的烷基苯磺酸	7.0	7.0
[0159] C12-14 烷基聚乙氧基化物 (7)	0.3	0.3
柠檬酸	2.6	2.6
C12-18 脂肪酸	2.6	2.6
蛋白酶 ¹ (40mg/g)	0.46	0.46
Termamyl [®] 300L (Novozymes)	0.045	0.045
Natalase [®] 200L (Novozymes)	0.065	0.065
Pectawash (20 mg/g)	0.10	0.10

[0160]	Mannanase [®] 25L (Novozymes)	0.04	0.04
	硼酸	1.5	1.5
	单乙醇胺	0.5	0.5
	乙氧基硫酸化的环己二胺季铵化合物 ²	1.2	1.2
	氯化蓖麻油结构剂	0.4	0.4
	二亚乙基三胺五亚甲基膦酸	0.2	0.2
	乙醇	1.5	1.5
	1,2-丙二醇	1.2	1.2
	NaOH	最多 pH 8.1	最多 pH 8.1
	氯氧化铋 ³	0.14	-
	云母 ⁴	-	0.20
	水+微量组分(香料、染料、抑泡剂、增白剂、...)	最多至 100%	最多至 100%

[0161] 在 EP251446 中的蛋白酶“B”。

[0162] ² 得自 BASF 的 Lutensit Z

[0163] ³ 得自 Merck 的 Biron Silver CO(70% am)

[0164] ⁴ 得自 Eckart Pigments KY 的 Prestige Silk Silver Star(100% am)

[0165]

	X	Y	Z	A'	B'	C'	D'	E'
C12-15 烷基聚乙氧基化物(1.8)硫酸钠盐	-	20	-	20	-	20	-	20
C12-15 烷基聚乙氧基化物(3.0)硫酸钠盐	12	-	12	-	12	-	12	-
C12-14 烷基聚乙氧基化物(7)	1.9	0.3	1.9	0.3	1.9	0.3	1.9	0.3
C12 直链烷基苯磺酸	2.9	-	2.9	-	2.9	-	2.9	-
C12 烷基 N,N,N-三甲基氯化铵	-	2.2	-	2.2	-	2.2	-	2.2
C12-18 脂肪酸	7.4	5.0	7.4	5.0	7.4	5.0	7.4	5.0
柠檬酸	1.0	3.4	1.0	3.4	1.0	3.4	1.0	3.4
羟基亚乙基-1,1-二膦酸	0.25	-	0.25	-	0.25	-	0.25	-
二亚乙基三胺五醋酸	-	0.50	-	0.50	-	0.50	-	0.50
反式-硫酸化的乙氧基化的环己二胺季铵化合物	1.9	-	1.9	-	1.9	-	1.9	-
丙烯酰胺/甲基丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵	0.4	0.4	-	-	0.4	0.4	-	-

[0166]

Lupasol SK ¹	-	-	3.0	3.0	-	-	3.0	3.0
蛋白酶 ² (40mg/g)	0.2	0.3	-	0.4	0.2	-	0.3	0.3
Termamyl [®] 300L (Novozymes)	0.1	-	0.2	-	0.3	-	0.1	0.1
Natalase [®] 200L (Novozymes)	0.05	0.1	0.1	0.2	-	0.1	0.1	-
Pectawash (20 mg/g)	0.1	-	0.1	-	0.1	-	0.1	-
1,2 丙二醇	1.7	3.8	1.7	3.8	1.7	3.8	1.7	3.8
乙醇	1.5	2.8	1.5	2.8	1.5	2.8	1.5	2.8
二甘醇	-	1.5	-	1.5	-	1.5	-	1.5
硼酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
异丙基苯磺酸钠	-	1.7	-	1.7	-	1.7	-	1.7
单乙醇胺	3.3	2.5	3.3	2.5	3.3	2.5	3.3	2.5
香料	0.9	0.6	0.9	0.6	0.9	0.6	0.9	0.6
氢化蓖麻油	0.1	-	0.1	-	0.1	-	0.1	-
珠光剂 (云母)	0.1	0.05	0.1	0.05	0.1	0.05	0.1	0.05
荧光增白剂	0.15	0.07	0.05	0.15	-	-	-	0.1
PP 5495 ³	6.0	6.0	6.0	6.0	-	-	-	-
DC 1664 ⁴	-	-	-	-	6.0	6.0	6.0	6.0
光敏染料 (例如酸性蓝 1)	0.001	0.0005	0.0015	-	-	0.001	0.001	-
维生素 E	-	-	-	-	-	0.05	0.01	-
NaOH	至 pH 8.0	至 pH 8.0	至 pH 8.0	至 pH 8.0	至 pH 8.0	至 pH 8.0	至 pH 8.0	至 pH 8.0
水	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量

[0167] ¹ 得自 BASF 的用乙酸酰胺化的聚乙烯亚胺聚合物。

[0168] ² 在 EP251446 中的蛋白酶“B”。

[0169] ³ 可从 Dow Corning 商购获得的硅氧烷聚醚。

[0170] ⁴ 得自 Dow Corning 的聚二甲基硅氧烷乳液。

[0171]

	F	G	H	I
C12-15 烷基聚乙氧基化物 (1.8) 硫酸钠盐	20	20	20	20
C12-15 烷基聚乙氧基化物 (3.0) 硫酸钠盐	-	-	-	-
C12-14 烷基聚乙氧基化物 (7)	0.3	0.3	0.3	0.3
C12 直链烷基苯磺酸	-	-	-	-
C12 烷基 N,N,N-三甲基氯化铵	2.2	2.2	2.2	2.2

[0172]

C12-18 脂肪酸	5.0	5.0	5.0	5.0
柠檬酸	3.4	3.4	3.4	3.4
羟基亚乙基-1,1-二膦酸	-	-	-	-
二亚乙基三胺五醋酸	0.50	0.50	0.50	0.50
反式-硫酸化的乙氧基化的环己二胺季铵化合物	-	-	-	-
丙烯酰胺/甲基丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵	0.4	0.4	0.4	-
Lupasol SK (1)	-	-	-	3.0
蛋白酶 ² (40mg/g)	0.4	0.1	0.3	0.2
Natalase [®] 200L (Novozymes)	-	0.1	0.15	-
Carezyme	-	-	-	-
1,2 丙二醇	3.8	3.8	3.8	3.8
乙醇	2.8	2.8	2.8	2.8
二甘醇	1.5	1.5	1.5	1.5
硼酸	1.0	1.0	1.0	1.0
异丙基苯磺酸钠	1.7	1.7	1.7	1.7
单乙醇胺	2.5	2.5	2.5	2.5
香料	0.6	0.6	0.6	0.6
氢化蓖麻油	0.2	0.2	0.2	0.1
珠光剂 (云母)	0.05	0.05	0.05	0.05
PP 5495 (3)	-	6.0	-	-
DC 1664 (4)	-	-	6.0	6.0
光敏染料 (例如酸性蓝 1)	0.0005	-	0.001	0.0015
NaOH	至 pH 8.0	至 pH 8.0	至 pH 8.0	至 pH 8.0
水	余量	余量	余量	余量

[0173] 应当理解,在整个说明书中给出的每一最大数值限度包括每一较低数值限度,就像这样的较低数值限度在本文中是明确地写出一样。在整个说明书中给出的每一最小数值限度包括每一较高数值限度,就像这样的较高数值限度在本文中是明确地写出一样。在整个说明书中给出的每一数值范围包括落在该较宽数值范围内的每一较窄数值范围,就像这样的较窄数值范围在本文中是明确地写出一样。

[0174] 本文所公开的量纲和值不旨在被理解为严格地限于所述的精确值。相反,除非另外指明,每个这样的量纲旨在表示与所引用的数值和围绕该数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”。