



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109844086 A

(43)申请公布日 2019.06.04

(21)申请号 201780063864.X

(22)申请日 2017.11.01

(30)优先权数据

62/415,579 2016.11.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.04.16

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/059425 2017.11.01

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2018/085312 EN 2018.05.11

(71)申请人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 G·S·米瑞科

丹尼尔·戴尔·迪图利奥

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 关旭颖 贺卫国

(51)Int.Cl.

*C11D 3/40*(2006.01)

*C09B 9/00*(2006.01)

*D06P 1/00*(2006.01)

权利要求书4页 说明书29页

(54)发明名称

衣物洗涤护理组合物中作为上蓝剂的隐色  
着色剂

(57)摘要

一种衣物洗涤护理组合物包含:(a)至少一种衣物洗涤护理成分和(b)隐色组合物。衣物洗涤护理组合物在25℃下储存30天之后,在洗涤时提供给棉的增白有益效果大于初始增白有益效果。用此类衣物洗涤护理组合物处理纺织物的方法。

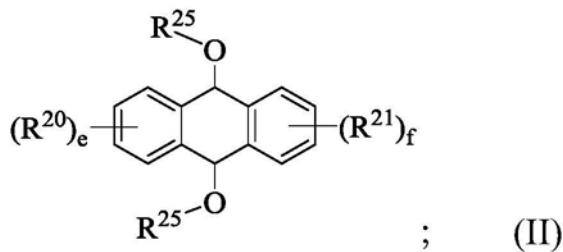
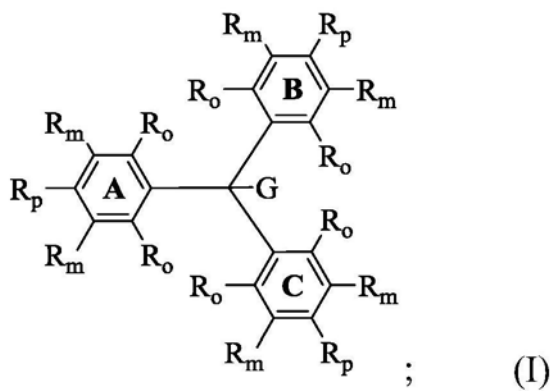
1. 一种衣物洗涤护理组合物,其包含:(a)至少一种衣物洗涤护理成分和(b)隐色组合物,其中所述衣物洗涤护理组合物在25℃下储存30天之后,在洗涤时为棉提供的增白有益效果大于初始增白有益效果。

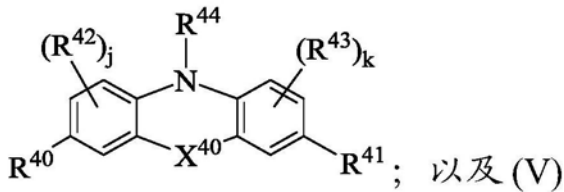
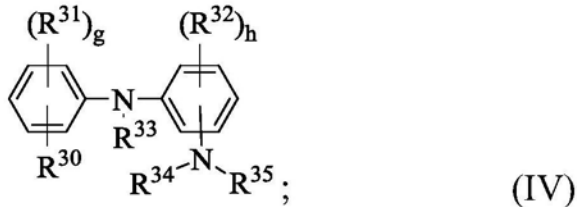
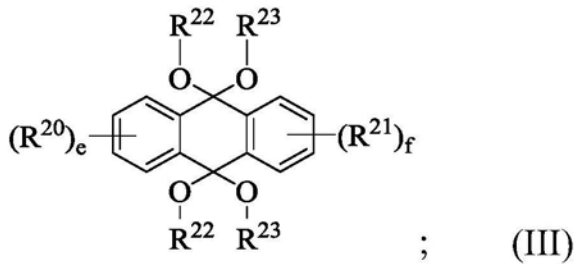
2. 根据前述权利要求中任一项所述的衣物洗涤护理组合物,其中所述衣物洗涤护理组合物在50℃下储存14天之后具有至少5%的白度改善数(WIN<sub>x</sub>)。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的衣物洗涤护理组合物,其中所述衣物洗涤护理组合物在50℃下储存28天之后具有至少10%的白度改善数(WIN<sub>x</sub>)。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的衣物洗涤护理组合物,其中所述隐色组合物选自二芳基甲烷隐色组合物、三芳基甲烷隐色组合物、噁嗪隐色组合物、噻嗪隐色组合物、对苯二酚隐色组合物、芳基氨基酚隐色组合物,以及它们的混合物。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的衣物洗涤护理组合物,其中所述隐色组合物选自一种或多种化合物,所述化合物选自以下:





(f) 它们的混合物；

其中式I-V与其氧化形式的比率为至少1:3；其中环A、B和C中的每一者上的每个单独 $R_o$ 、 $R_m$ 和 $R_p$ 基团独立地选自氢、氘和 $R^5$ ；其中每个 $R^5$ 独立地选自卤素、硝基、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烷芳基、取代的烷芳基、 $-C(O)R^1$ 、 $-C(O)OR^1$ 、 $-C(O)O^-$ 、 $-C(O)NR^1R^2$ 、 $-OC(O)R^1$ 、 $-OC(O)OR^1$ 、 $-OC(O)NR^1R^2$ 、 $-S(O)_2R^1$ 、 $-S(O)_2OR^1$ 、 $-S(O)_2O^-$ 、 $-S(O)_2NR^1R^2$ 、 $-NR^1C(O)R^2$ 、 $-NR^1C(O)OR^2$ 、 $-NR^1C(O)SR^2$ 、 $-NR^1C(O)NR^2R^3$ 、 $-OR^1$ 、 $-NR^1R^2$ 、 $-P(O)_2R^1$ 、 $-P(O)(OR^1)_2$ 、 $-P(O)(OR^1)O^-$ 和 $-P(O)(O^-)_2$ ；其中三个环A、B或C中的至少一者上的 $R_o$ 和 $R_m$ 基团中的至少一个是氢；每个 $R_p$ 独立地选自氢、 $-OR^1$ 和 $-NR^1R^2$ ；

其中G独立地选自氢、氘、 $C_1$ - $C_{16}$ 醇盐、酚盐、双酚盐、亚硝酸盐、腈、烷基胺、咪唑、芳胺、聚亚烷基氧化物、卤化物、烷基硫醚、芳基硫醚和氧化磷；

其中 $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 独立地选自氢、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烷芳基、取代的烷芳基和 $R^4$ ； $R^4$ 是由一种或多种有机单体构成的有机基团，其中所述单体分子量的范围为28至500；

其中e和f独立地为0至4的整数；

其中每个 $R^{20}$ 和 $R^{21}$ 独立地选自卤素、硝基基团、烷基基团、取代的烷基基团、 $-NC(O)OR^1$ 、 $-NC(O)SR^1$ 、 $-OR^1$ 和 $-NR^1R^2$ ；

其中每个 $R^{25}$ 独立地选自单糖部分、二糖部分、低聚糖部分、多糖部分、 $-C(O)R^1$ 、 $-C(O)OR^1$ 、 $-C(O)NR^1R^2$ ；

其中每个 $R^{22}$ 和 $R^{23}$ 独立地选自氢、烷基基团、以及取代的烷基基团；

其中 $R^{30}$ 位于桥连胺部分的邻位或对位，并且选自 $-OR^{38}$ 和 $-NR^{36}R^{37}$ ，其中每个 $R^{36}$ 和 $R^{37}$ 独立地选自氢、烷基基团、取代的烷基基团、芳基基团、取代的芳基基团、酰基基团、 $R^4$ 、 $-C(O)OR^1$ 、 $-C(O)R^1$ 和 $-C(O)NR^1R^2$ ；

其中 $R^{38}$ 选自氢、酰基基团、 $-C(O)OR^1$ 、 $-C(O)R^1$ 和 $-C(O)NR^1R^2$ ；

其中g和h独立地为0至4的整数；

其中每个 $R^{31}$ 和 $R^{32}$ 独立地选自烷基基团、取代的烷基基团、芳基基团、取代的芳基基团、烷芳基、取代的烷芳基、 $-C(O)R^1$ 、 $-C(O)OR^1$ 、 $-C(O)O^-$ 、 $-C(O)NR^1R^2$ 、 $-OC(O)R^1$ 、 $-OC(O)OR^1$ 、 $-OC(O)NR^1R^2$ 、 $-S(O)_2R^1$ 、 $-S(O)_2OR^1$ 、 $-S(O)_2O^-$ 、 $-S(O)_2NR^1R^2$ 、 $-NR^1C(O)R^2$ 、 $-NR^1C(O)OR^2$ 、 $-NR^1C(O)SR^2$ 、 $-NR^1C(O)NR^2R^3$ 、 $-OR^1$ 、 $-NR^1R^2$ 、 $-P(O)_2R^1$ 、 $-P(O)(OR^1)_2$ 、 $-P(O)(OR^1)O^-$ 和 $-P(O)(O^-)_2$ ;

其中 $-NR^{34}R^{35}$ 位于桥连胺部分的邻位或对位,并且 $R^{34}$ 和 $R^{35}$ 独立地选自氢、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烷芳基、取代的烷芳基和 $R^4$ ;

其中 $R^{33}$ 独立地选自氢、 $-S(O)_2R^1$ 、 $-C(O)N(H)R^1$ 、 $-C(O)OR^1$ ;以及 $-C(O)R^1$ ;其中当 $g$ 为2至4时,任何两个相邻的 $R^{31}$ 基团可合并形成五个或更多个成员的稠环,其中所述稠环中的不超过两个原子可为氮原子;

其中 $X^{40}$ 选自氧原子、硫原子和 $NR^{45}$ ;其中 $R^{45}$ 独立地选自氢、氘、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烷芳基、取代的烷芳基、 $-S(O)_2OH$ 、 $-S(O)_2O^-$ 、 $-C(O)OR^1$ 、 $-C(O)R^1$ 和 $-C(O)NR^1R^2$ ;

其中 $R^{40}$ 和 $R^{41}$ 独立地选自 $-OR^1$ 和 $-NR^1R^2$ ;

其中 $j$ 和 $k$ 独立地为0至3的整数;

其中 $R^{42}$ 和 $R^{43}$ 独立地选自烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烷芳基、取代的烷芳基、 $-S(O)_2R^1$ 、 $-C(O)NR^1R^2$ 、 $-NC(O)OR^1$ 、

$-NC(O)SR^1$ 、 $-C(O)OR^1$ 、 $-C(O)R^1$ 、 $-OR^1$ 、 $-NR^1R^2$ ;

其中 $R^{44}$ 为 $-C(O)R^1$ 、 $-C(O)NR^1R^2$ 和 $-C(O)OR^1$ ;

其中所述化合物中的任一者中存在的任何电荷被合适的独立选择的内部或外部抗衡离子所平衡。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的衣物洗涤护理组合物,其中不同的A环、B环和C环上的两个 $R_o$ 基团合并形成五个或更多个成员的稠环。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的衣物洗涤护理组合物,其中所述稠环为六个或更多个成员,并且不同的A环、B环和C环上的两个 $R_o$ 基团合并形成含有一个或多个杂原子的有机连接基团。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的衣物洗涤护理组合物,其中不同的A环、B环和C环上的两个 $R_o$ 合并形成选自 $-O-$ 和 $-S-$ 的杂原子桥键,以产生六元稠环。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的衣物洗涤护理组合物,其中同一环上的 $R_o$ 和 $R_m$ 或同一环上的 $R_m$ 和 $R_p$ 合并形成稠合脂族环或稠合芳族环。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的衣物洗涤护理组合物,其中三个环A、B或C中的至少一者上的所有四个 $R_o$ 和 $R_m$ 基团是氢。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的衣物洗涤护理组合物,其中所有三个环A、B或C上的所有 $R_o$ 和 $R_m$ 基团是氢。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的衣物洗涤护理组合物,其中所有三个 $R_p$ 是 $-NR^1R^2$ 。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的衣物洗涤护理组合物,其中所述有机基团可被符合式I结构的一个或多个附加的隐色着色剂部分所取代。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的衣物洗涤护理组合物,其中所述衣物洗涤护理

成分选自：表面活性剂、助洗剂、螯合剂、染料转移抑制剂、分散剂、酶、酶稳定剂、催化材料、漂白活化剂、聚合物分散剂、粘土污垢去除剂、抗再沉积剂、增白剂、抑泡剂、染料、香料、香料递送体系、结构剂、织物软化剂、载体、水溶助长剂、加工助剂、颜料、抗氧化剂以及它们的混合物。

15. 一种用于处理纺织制品的方法，其包括以下步骤：(a) 提供根据前述权利要求中任一项所述的衣物洗涤护理组合物；(b) 将所述衣物洗涤护理组合物添加至液体介质；(c) 将纺织制品置于所述液体介质中；(d) 任选地漂洗所述纺织物；以及(e) 对所述纺织制品进行干燥。

## 衣物洗涤护理组合物中作为上蓝剂的隐色着色剂

### 技术领域

[0001] 本专利申请描述了包含隐色着色剂的衣物洗涤护理组合物及其在纺织制品洗涤中的用途。这些类型的着色剂以稳定的基本无色状态提供,并且随后可在暴露于特定的物理或化学变化(例如暴露于氧气、离子加成、暴露于光照等)时转化为强烈的有色状态。包含隐色着色剂的衣物洗涤护理组合物被设计成用于提高经衣物洗涤护理组合物洗涤或以其他方式处理的纺织制品在外观或视觉上可感知的白度,或赋予其所期望的色调。

### 背景技术

[0002] 在纺织物基底老化时,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。因此,为了在视觉上增强这些纺织物基底并抵消褪色和发黄,用于使消费产品着色的聚合物着色剂的使用在现有技术中已变得众所周知。例如,熟知的是在纺织物应用中使用美白剂——光学增白剂或上蓝剂。然而,由于与其他制剂组分(例如香料)的有害相互作用,传统的美白剂趋于在储存时损失功效。因此,配制人员倾向于提高用于抵消储存时损失的任何功效的美白剂的水平。

[0003] 隐色染料在现有技术中还已知在暴露于特定的化学或物理触发时表现出从无色或浅色状态到有色状态的变化。所发生的颜色变化通常被人眼在视觉上感知到。所有现有的化合物在可见光区(400-750nm)具有一些吸收,并且因此或多或少具有某种颜色。在本发明中,如果染料在其应用浓度和条件下不呈现显著的颜色,但在其触发形式下呈现出显著的颜色,该染料被视为“隐色染料”。触发时的颜色变化由400-750nm范围内,优选地500-650nm范围内,并且最优选地530-620nm范围内隐色染料分子的摩尔衰减系数(在一些文献中也称为摩尔消光系数、摩尔吸收系数和/或摩尔吸收率)的变化引起。隐色染料在触发前后增加的摩尔衰减系数应当大于50%,更优选地大于200%,并且最优选地大于500%。

[0004] 因此,仍然需要一种在储存后提高功效而非降低和损失功效的有效美白剂。

[0005] 现已令人惊奇地发现,本发明要求保护的隐色着色剂不仅提供期望的消费者增白有益效果,而且包含这些着色剂的洗涤剂还在储存后实现了提高的白度。因此,本发明要求保护的衣物洗涤护理组合物被储存得越久,它们就实际上变得越有效,并且消除了配制人员加入不必要和浪费的美白剂水平的需求,以抵消储存后损失的量或补偿归因于其他清洁组分(例如酶)降解的清洁能力随时间推移的损失。

### 发明内容

[0006] 在一个方面,本发明提供一种衣物洗涤护理组合物,其包含:(a)至少一种衣物洗涤护理成分和(b)隐色组合物。衣物洗涤护理组合物在25℃下储存30天之后,在洗涤时提供给棉的增白有益效果大于初始增白有益效果。

[0007] 本发明还涵盖用根据本发明的衣物洗涤护理组合物处理纺织制品的方法。

## 具体实施方式

### [0008] 定义

[0009] 如本文所用,术语“烷氧基”旨在包括多元醇的C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷氧基和烷氧基衍生物,所述多元醇具有重复单元诸如环氧丁烷、缩水甘油氧化物、环氧乙烷或环氧丙烷。

[0010] 如本文所用,可互换的术语“亚烷氧基”和“氧化烯”以及可互换的术语“聚亚烷氧基氧化物”和“聚氧化烯”通常分别是指包含以下重复单元中的一种或多于一种的分子结构:  
□C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O□、□C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O□、-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O-,以及它们的任意组合。对应于这些基团的非限制性结构包括例如□CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O□、□CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O□、□CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O□、□CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O-和□CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)O□。此外,聚氧化烯组分可选自一种或多种单体,该单体选自C<sub>2</sub>-<sub>20</sub>亚烷氧基基团、缩水甘油基基团、或它们的混合物。

[0011] 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“E0”、“P0”和“B0”示出。

[0012] 如本文所用,术语“烷基”和“烷基封端”旨在意指通过从取代或未取代的烃移除氢原子而形成的任何一价基团。非限制性示例包括支化或非支化、取代或未取代的烃基部分,包括C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基基团,并且在一方面包括C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基基团。

[0013] 如本文所用,除非另外指明,术语“芳基”旨在包括C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>芳基基团。术语“芳基”是指碳环和杂环芳基基团两者。

[0014] 如本文所用,术语“烷芳基”是指任何烷基取代的芳基取代基和芳基取代的烷基取代基。更具体地,术语旨在意指可以或可不包含附加取代基的C<sub>7-16</sub>烷基取代的芳基取代基和C<sub>7-16</sub>芳基取代的烷基取代基。

[0015] 如本文所用,术语“洗涤剂组合物”为衣物洗涤护理组合物的子集,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。

[0016] 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、粉末、液体、凝胶、糊剂、单位剂量条形式和/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、和用于织物的护理和保持的其他产品、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,诸如漂白添加剂和/或“去污棒”或预处理组合物,或负载于基底的产品诸如干衣机纸。

[0017] 如本文所用,术语“隐色”(如关于例如化合物、结构部分、基团、染料、单体、片段或聚合物所用)是指在暴露于特定的化学或物理触发,经历一种或多种化学和/或物理变化后,导致从第一颜色状态(例如未着色或基本上无色)到第二更高度着色状态偏移的实体(例如有机化合物或其部分)。合适的化学或物理触发包括但不限于氧化、pH变化、温度变化、以及电磁辐射(例如光照)暴露的变化。隐色实体内发生的合适化学或物理变化包括但不限于氧化和非氧化变化,诸如分子内环化。因此,在一个方面,合适的隐色实体可为发色团的可逆性还原形式。在一个方面,隐色部分优选地包含至少第一和第二π-体系,其能够在暴露于上述一种或多种化学和/或物理触发后转化为结合所述第一和第二π-体系的第三组合的共轭π-体系。

[0018] 如本文所用,术语“隐色组合物”或“隐色着色剂组合物”是指包含至少两种具有独

立选择的结构(如本文进一步所详述)的隐色化合物的组合物。

[0019] 如本文所用,隐色着色剂的“平均分子量”报告为通过其分子量分布所测定的重均分子量:因为其制造工艺,本文所公开的隐色着色剂可在其聚合物部分中包含重复单元的分布。

[0020] 如本文所用,术语“最大消光系数”和“最大摩尔消光系数”旨在描述在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。

[0021] 如本文所用,术语“第一颜色”用于指触发前衣物洗涤护理组合物的颜色,并且旨在包括任何颜色(包括无色和基本上无色)。

[0022] 如本文所用,术语“第二颜色”用于指触发后衣物洗涤护理组合物的颜色,并且旨在包括通过目测检查或使用分析性技术(诸如分光光度分析),可区别于衣物洗涤护理组合物的第一颜色的任何颜色。

[0023] 如本文所用,术语“转化剂”是指任何其已知形式的除分子氧之外的如本领域已知的任何氧化剂(单重和三重态)。

[0024] 如本文所用,术语“触发剂”是指适于使隐色组合物从无色或基本上无色状态转化为有色状态的反应物。

[0025] 如本文所用,术语“美白剂”是指染料或者一经触发就可形成染料的隐色着色剂,当其处在白色棉上时为布料提供相对色调角为210至345,或甚至相对色调角为240至320,或甚至相对色调角为250至300(例如250至290)的色调。

[0026] 如本文所用,“纤维素基底”旨在包括按重量计至少大部分由纤维素构成的任何基质。纤维素可存在于木、棉、亚麻、黄麻和大麻中。纤维素基底可为粉末、纤维、纸浆以及由粉末、纤维和纸浆形成的制品的形式。纤维素纤维包括但不限于棉、人造丝(再生纤维素)、乙酸酯(乙酸纤维素)、三乙酸酯(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纺织制品诸如织物。由纸浆形成的制品包括纸。

[0027] 如本文所用,当用于权利要求中时,冠词诸如“一种”和“一个”被理解为是指一个或多个受权利要求保护或描述的物质。

[0028] 如本文所用,术语“包括”和“包含”旨在是非限制性的。

[0029] 如本文所用,术语“固体”包括颗粒、粉末、条棒和片剂产品形式。

[0030] 如本文所用,术语“流体”包括液体、凝胶、糊剂和气体产品形式。

[0031] 在本专利申请测试方法部分所公开的测试方法应被用来确定申请人发明参数的相应值。

[0032] 除非另外指明,否则所有组分或组合物水平均是就该组分或组合物的活性部分而言,且不包括可能存在于此类组分或组合物的可商购获得的来源中的杂质,例如残余溶剂或副产物。

[0033] 除非另外指明,否则所有百分比和比率均按重量计算。除非另外指明,否则所有百分比和比率均基于总组合物计算。

[0034] 在一个方面,所述第二有色状态在200nm至1,000nm(更优选地400nm至750nm)范围内波长中的最大吸光度处的摩尔消光系数是第二有色状态的最大吸光度的波长处所述第一颜色状态的摩尔消光系数的优选至少五倍,更优选10倍,甚至更优选25倍,最优选至少50倍。优选地,所述第二有色状态在200nm至1,000nm(更优选地400nm至750nm)范围内波长中



的最大吸光度处的摩尔消光系数是对应波长范围内的所述第一颜色状态的最大摩尔消光系数的至少五倍,优选10倍,甚至更优选25倍,最优选至少50倍。普通技术人员将认识到这些比率可以高得多。例如,第一颜色状态可在400nm至750nm的波长范围内具有低至 $10\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的最大摩尔消光系数,并且第二有色状态可在400nm至750nm的波长范围内具有多至80,000 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 或更大的最大摩尔消光系数,在该情况下消光系数的比率将为8,000:1或更大。

[0035] 在一个方面,所述第一颜色状态在400nm至750nm范围内波长处的最大摩尔消光系数小于 $1000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,并且所述第二有色状态在400nm至750nm范围内波长处的最大摩尔消光系数大于 $5,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,优选地大于 $10,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、 $25,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、 $50,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 或甚至 $100,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。技术人员将认识和理解到,包含多于一个隐色部分的聚合物可在第一颜色状态下具有显著较高的最大摩尔消光系数(例如,由于多个隐色部分的累加作用,或者转化为第二有色状态的一个或多个隐色部分的存在)。当多于一个隐色部分连接至分子时,所述第二颜色状态的最大摩尔消光系数可大于 $n \times \epsilon$ ,其中 $n$ 为分子上所存在的隐色部分加上氧化的隐色部分的数量,并且 $\epsilon$ 选自 $5,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,优选地大于 $10,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、 $25,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、 $50,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 或甚至 $100,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。因此,对于具有两个隐色部分的分子,所述第二颜色状态的最大摩尔消光系数可大于 $10,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,优选地大于 $20,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、 $50,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、 $100,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 或甚至 $200,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。当 $n$ 理论上可为任何整数时,本领域的技术人员认识到, $n$ 将通常为1至100,更优选地1至50,1至25,1至10,或甚至1至5。

[0036] 本发明的衣物洗涤护理组合物中所用的隐色着色剂的量可为适于实现本发明目标的任何水平。在一个方面,衣物洗涤护理组合物包含约0.0001重量%至约1.0重量%,优选地0.0005重量%至约0.5重量%,甚至更优选地约0.0008重量%至约0.2重量%,最优选地0.004重量%至约0.1重量%的量的隐色着色剂。

[0037] 在另一方面,衣物洗涤护理组合物包含0.0025毫当量/kg至5.0毫当量/kg,优选地0.005毫当量/kg至2.5毫当量/kg,甚至更优选地0.01毫当量/kg至1.0毫当量/kg,最优选地0.05毫当量/kg至0.50毫当量/kg的量的隐色着色剂,其中单位毫当量/kg是指每kg衣物洗涤组合物的隐色部分的毫当量数。对于包含多于一个隐色部分的隐色着色剂,毫当量数与以下公式的隐色着色剂的毫摩尔数有关:(隐色着色剂的毫摩尔数) × (隐色部分的毫当量数/隐色着色剂的毫摩尔数) = 隐色部分的毫当量数在每种隐色着色剂仅存在单个隐色部分的情况下,毫当量数/kg将等于隐色着色剂的毫当量数/kg衣物洗涤护理组合物。

[0038] 本发明涉及可用于衣物洗涤护理组合物,诸如液体衣物洗涤剂的一类隐色着色剂,以提供用于增白纺织物基底的色调。隐色着色剂是基本无色或仅浅色,但能够在活化后显现强烈颜色的化合物。在衣物洗涤护理组合物中使用隐色化合物的一个优点是,在活化之前呈无色的此类化合物使得衣物洗涤护理组合物能够表现出其自身颜色。隐色着色剂通常不改变衣物洗涤护理组合物的基色。因此,此类组合物的制造商能够配制出对消费者最具吸引力的颜色而无需考虑所加入的成分(例如,影响组合物的最终色值的上蓝剂)。

[0039] 消费者家庭中所遇到的纺织制品的范围相当大,并且通常包括在相同的洗涤负载物或甚至相同的服装中由各种各样的天然纤维和合成纤维、以及这些的混合物所制成的服装。制品能够以多种方式制造,并且可包含可由制造商供应的任何各种各样的整理剂。留在消费者的纺织制品上的任何此类整理剂的量取决于多种因素,其中有整理剂在消费者所用的具体洗涤条件下的耐久性,消费者使用的具体洗涤剂和添加剂,以及制品已被洗涤的循

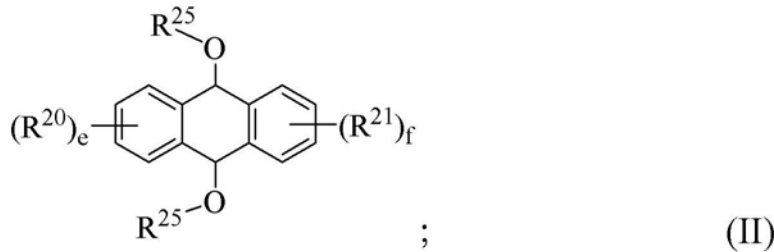
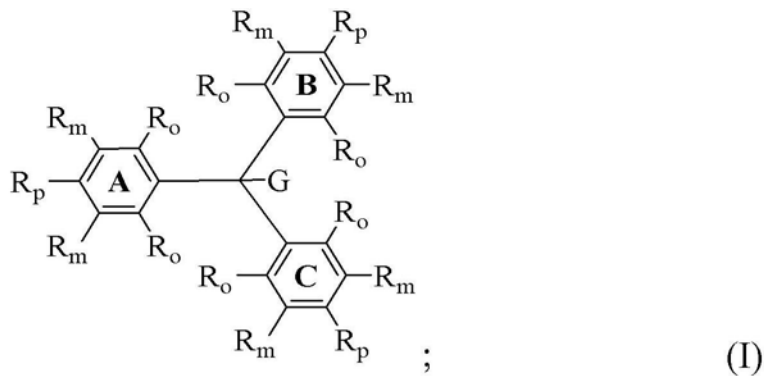
环数。根据各制品的历史,整理剂能够以不同程度存在或基本上不存在,而洗涤或漂洗循环中所存在的其他材料和穿着期间遇到的污染物可开始积聚于制品上。

[0040] 技术人员强烈地知道,消费者所用的任何洗涤剂制剂将遇到表示全范围的可能性和预期的纺织制品,在制剂对某些纺织制品实施的方式上不仅可以而且实际上有显著差异(如与其他纺织制品相反)。这些差异可通过常规实验发现。例如,已发现本发明的隐色着色剂用于提高消费者老化的服装以及织物增强剂已施用到其上的服装的白度,这超过隐色着色剂对已经采用相继洗涤从中除去整理剂的新服装的白度的提高。因此,包含此类隐色着色剂的制剂可优于传统制剂,甚至包含传统调色剂的制剂,因为较新服装通常具有较小的泛黄问题,而较旧的消费者老化服装更趋于具有泛黄问题。本发明的隐色着色剂具有老化服装的白度相对于经清洁的新服装有所提高的偏差,这大于许多传统调色剂所显示的偏差。

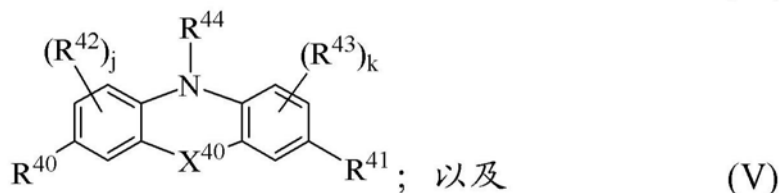
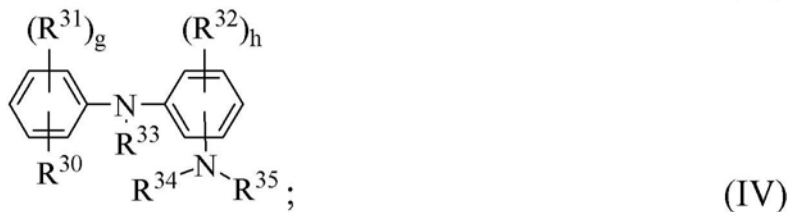
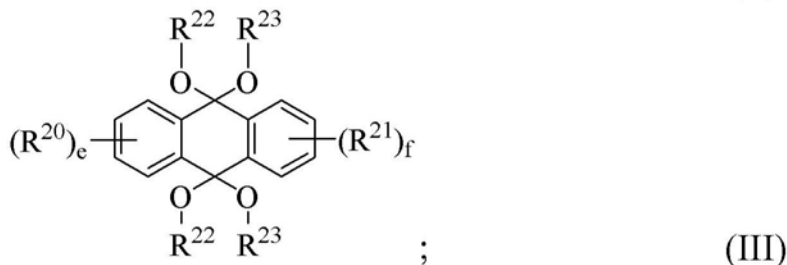
[0041] 在一个方面,本发明涉及选自以下的隐色组合物:二芳基甲烷隐色组合物、三芳基甲烷隐色组合物、噁嗪隐色组合物、噻嗪隐色组合物、对苯二酚隐色组合物、芳基氨基酚隐色组合物,以及它们的混合物。

[0042] 用于本文的合适的二芳基甲烷隐色化合物包括但不限于能够形成如本文所述的第二有色状态的二芳基亚甲基衍生物。合适的示例包括但不限于Michler氏甲烷、-OH基团取代的二芳基亚甲基(例如双(二甲基氨基苯)甲醇)及其醚和酯、可光裂解部分诸如-CN基团取代的二芳基亚甲基(双(对-N,N-二甲基)苯基)乙腈),以及类似的此类化合物。

[0043] 在一个方面,本发明涉及包含一种或多种隐色化合物的组合物,所述隐色化合物符合选自以下的基团:



[0044]



[0045] (f) 它们的混合物；

[0046] 其中式I-V与其氧化形式的比率为至少1:19、1:9、或1:3,优选地至少1:1,更优选地至少3:1,最优选地至少9:1或甚至19:1。

[0047] 在式(I)的结构中,其中环A、B和C中的每一者上的每个单独 $R_o$ 、 $R_m$ 和 $R_p$ 基团独立地选自氢、氘和 $R^5$ ;每个 $R^5$ 独立地选自卤素、硝基、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烷芳基、取代的烷芳基、 $-(CH_2)_n-O-R^1$ 、 $-(CH_2)_n-NR^1R^2$ 、 $-C(O)R^1$ 、 $-C(O)OR^1$ 、 $-C(O)O^-$ 、 $-C(O)NR^1R^2$ 、 $-OC(O)R^1$ 、 $-OC(O)OR^1$ 、 $-OC(O)NR^1R^2$ 、 $-S(O)_2R^1$ 、 $-S(O)_2OR^1$ 、 $-S(O)_2O^-$ 、 $-S(O)_2NR^1R^2$ 、 $-NR^1C(O)R^2$ 、 $-NR^1C(O)OR^2$ 、 $-NR^1C(O)SR^2$ 、 $-NR^1C(O)NR^2R^3$ 、 $-P(O)_2R^1$ 、 $-P(O)(OR^1)_2$ 、 $-P(O)(OR^1)O^-$ 和 $-P(O)(O^-)_2$ ,其中下标 $n$ 为0至4,优选0至1,最优选0的整数;其中不同的A环、B环和C环上的两个 $R_o$ 可合并形成五个或更多个成员的稠环;当稠环为六个或更多个成员时,不同的A环、B环和C环上的两个 $R_o$ 可合并形成任选地含有一个或多个杂原子的有机连接基团;在一个实施方案

中,不同的A环、B环和C环上的两个R<sub>o</sub>合并形成选自-O-和-S-的杂原子桥键,从而形成六元稠环;同一环上的R<sub>o</sub>和R<sub>m</sub>或同一环上的R<sub>m</sub>和R<sub>p</sub>可合并形成稠合脂族环或稠合芳族环,它们各自可含有杂原子;三个环A、B或C中至少一者上的优选至少两个,更优选至少三个,最优选所有四个R<sub>o</sub>和R<sub>m</sub>基团为氢,优选地环A、B和C中至少两者上的所有四个R<sub>o</sub>和R<sub>m</sub>基团为氢;在一些实施方案中,环A、B和C上的所有R<sub>o</sub>和R<sub>m</sub>基团为氢;优选地,每个R<sub>p</sub>独立地选自氢、-OR<sup>1</sup>和-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>;不超过两个,优选地不超过一个R<sub>p</sub>为氢,优选地没有一个为氢;更优选地至少一个,优选地两个,最优选地所有三个R<sub>p</sub>为-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>;在一些实施方案中,环A、B和C中的一者或甚至两者可被含有独立地选自O、S和N的一个或多个杂原子的独立选择的C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>杂芳基环所取代,任选地被一个或多个独立选择的R<sup>5</sup>基团所取代;G独立地选自氢、氘、C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>醇盐、酚盐、双酚盐、亚硝酸盐、腈、烷基胺、咪唑、芳胺、聚亚烷基氧化物、卤化物、烷基硫醚、芳基硫醚或氧化膦;在一个方面,G的[(氘)/(氘+氢)]比率为至少0.20,优选地至少0.40,甚至更优选地至少0.50,并最优选地至少0.60,或甚至至少0.80;其中连接到同一杂原子的R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>中的任何两者可合并形成任选地含有选自-O-、-NR<sup>15</sup>-和-S-的一个或多个附加杂原子的五个或更多成员的环。

[0048] 在式(II)-(III)的结构中,e和f独立地为0至4的整数;每个R<sup>20</sup>和R<sup>21</sup>独立地选自卤素、硝基基团、烷基基团、取代的烷基基团、-NC(O)OR<sup>1</sup>、-NC(O)SR<sup>1</sup>、-OR<sup>1</sup>和-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>;每个R<sup>25</sup>独立地选自单糖部分、二糖部分、低聚糖部分和多糖部分、-C(O)R<sup>1</sup>、-C(O)OR<sup>1</sup>、-C(O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>;每个R<sup>22</sup>和R<sup>23</sup>独立地选自氢、烷基基团、以及取代的烷基基团。

[0049] 在式(IV)的结构中,R<sup>30</sup>位于桥连胺部分的邻位或对位,并且选自-OR<sup>38</sup>和-NR<sup>36</sup>R<sup>37</sup>,每个R<sup>36</sup>和R<sup>37</sup>独立地选自氢、烷基基团、取代的烷基基团、芳基基团、取代的芳基基团、酰基基团、R<sup>4</sup>、-C(O)OR<sup>1</sup>、-C(O)R<sup>1</sup>和-C(O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>;R<sup>38</sup>选自氢、酰基基团、-C(O)OR<sup>1</sup>、-C(O)R<sup>1</sup>和-C(O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>;g和h独立地为0至4的整数;每个R<sup>31</sup>和R<sup>32</sup>独立地选自烷基基团、取代的烷基基团、芳基基团、取代的芳基基团、烷芳基、取代的烷芳基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-R<sup>1</sup>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>、-C(O)R<sup>1</sup>、-C(O)OR<sup>1</sup>、-C(O)O<sup>-</sup>、-C(O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>、-OC(O)R<sup>1</sup>、-OC(O)OR<sup>1</sup>、-OC(O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>、-S(O)<sub>2</sub>R<sup>1</sup>、-S(O)<sub>2</sub>OR<sup>1</sup>、-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>、-S(O)<sub>2</sub>NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>、-NR<sup>1</sup>C(O)R<sup>2</sup>、-NR<sup>1</sup>C(O)OR<sup>2</sup>、-NR<sup>1</sup>C(O)SR<sup>2</sup>、-NR<sup>1</sup>C(O)NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>、-P(O)<sub>2</sub>R<sup>1</sup>、-p(O)(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、-p(O)(OR<sup>1</sup>)O<sup>-</sup>和-p(O)(O<sup>-</sup>)<sub>2</sub>,其中下标n为0至4,优选地0至1,最优选地0的整数;-NR<sup>34</sup>R<sup>35</sup>位于桥连胺部分的邻位或对位,并且R<sup>34</sup>和R<sup>35</sup>独立地选自氢、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烷芳基、取代的烷芳基和R<sup>4</sup>;R<sup>33</sup>独立地选自氢、-S(O)<sub>2</sub>R<sup>1</sup>、-C(O)N(H)R<sup>1</sup>; -C(O)OR<sup>1</sup>;以及-C(O)R<sup>1</sup>;当g为2至4时,任何两个相邻的R<sup>31</sup>基团可合并形成五个或更多成员的稠环,其中稠环中的不超过两个原子可为氮原子;

[0050] 在式(V)的结构中,X<sup>40</sup>选自氧原子、硫原子和NR<sup>45</sup>;R<sup>45</sup>独立地选自氢、氘、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烷芳基、取代的烷芳基、-S(O)<sub>2</sub>OH、-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>、-C(O)OR<sup>1</sup>、-C(O)R<sup>1</sup>和-C(O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>;R<sup>40</sup>和R<sup>41</sup>独立地选自-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-R<sup>1</sup>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>,其中下标n为0至4的,优选地0至1,最优选地0的整数;j和k独立地为0至3的整数;R<sup>42</sup>和R<sup>43</sup>独立地选自烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烷芳基、取代的烷芳基、-S(O)<sub>2</sub>R<sup>1</sup>、-C(O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>、-NC(O)OR<sup>1</sup>、-NC(O)SR<sup>1</sup>、-C(O)OR<sup>1</sup>、-C(O)R<sup>1</sup>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-R<sup>1</sup>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>,其中下标n为0至4,优选地0至1,最优选地0的整数;R<sup>44</sup>为-C(O)R<sup>1</sup>、-C(O)NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>和-C(O)OR<sup>1</sup>;

[0051] 在式(I)-(V)的结构中,其中任何前述基团中所存在的任何电荷被合适的独立选择的内部或外部抗衡离子所平衡。合适的独立选择的外部抗衡离子可为阳离子或阴离子。

合适的阳离子的示例包括但不限于优选地选自I族和II族的一种或多种金属,这些中最优选Na、K、Mg和Ca,或有机阳离子诸如亚胺鎓、铵和磷鎓。合适的阴离子的示例包括但不限于:氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、高氯酸根、氢硫酸根、硫酸根、氨基硫酸根、硝酸根、磷酸二氢根、磷酸氢根、磷酸根、碳酸氢根、碳酸根、甲基硫酸根、乙基硫酸根、氰酸根、硫氰酸根、四氯锌酸根、硼酸根、四氟硼酸根、醋酸根、氯醋酸根、氰基乙酸根、羟基乙酸根、氨基乙酸根、甲基氨基乙酸根、二-和三-氯乙酸根、2-氯-丙酸根、2-羟基丙酸根、羟乙酸根、巯基乙酸根、硫代乙酸根、苯氧基乙酸根、三甲基醋酸根、戊酸根、棕榈酸根、丙烯酸根、草酸根、丙二酸根、巴豆酸根、琥珀酸根、柠檬酸根、亚甲基二-巯基乙酸根、亚乙基二-亚氨基乙酸根、次氨基三乙酸根、延胡索酸根、马来酸根、苯甲酸根、甲基苯甲酸根、氯代苯甲酸根、二氯苯甲酸根、羟基苯甲酸根、氨基苯甲酸根、邻苯二甲酸根、对苯二甲酸根、吡啶醋酸根、氯苯磺酸根、苯磺酸根、甲苯磺酸根、联苯-磺酸根和氯甲苯磺酸根。本领域的普通技术人员知晓可用于代替以上所列的那些的不同抗衡离子。

[0052] 在式(I)-(V)中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^{15}$ 独立地选自氢、烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、烷芳基、取代的烷芳基和 $R^4$ ;其中 $R^4$ 是由一种或多种有机单体构成的有机基团,其中所述单体分子量的范围为28至500,优选地43至350,甚至更优选地43至250,其中有机基团可被符合式I-V的结构的一个或多个附加的隐色着色剂部分所取代。在一个方面, $R^4$ 选自亚烷氧基(聚醚)、氧代亚烷基氧(聚酯)、氧代亚烷基胺(聚酰胺)、表氯醇、季铵化表氯醇、亚烷基胺、羟基亚烷基、酰氧基亚烷基、羧基亚烷基、羰基亚烷基和糖。在任何隐色着色剂包含具有三个或更多个相邻单体的 $R^4$ 基团的情况下,该隐色着色剂在本文被定义为“聚合隐色着色剂”。本领域的技术人员知道,相对于任何多种特征属性诸如溶解度、分配、沉积、移除、染色等而言,化合物的特性与其中所引入的此类相邻单体的定位、身份和数量有关。技术人员可因此调节此类相邻单体的定位、身份和数量,从而以或多或少可预测的方式改变任何特定属性。

[0053] 据信上述隐色化合物适用于诸如在家用衣物洗涤过程中处理纺织物材料。具体地,据信隐色化合物将因隐色化合物的性质而沉积到纺织物材料的纤维上。此外,一旦沉积到纺织物材料上,通过施加使隐色化合物转化为其有色形式的适当化学或物理触发,隐色化合物能够转化为有色化合物。例如,在隐色化合物氧化成氧化的化合物后,隐色化合物可转化为其有色形式。通过选择适当的隐色部分,隐色化合物可被设计成用于赋予纺织物材料所期望的色调,原因是隐色化合物转化为其有色形式。例如,在转化为其有色形式后表现出蓝色调的隐色化合物能够被用来抵消由于时间推移和/或重复的衣物洗涤而通常发生的纺织物材料的发黄。因此,在其他实施方案中,本发明提供了包含上述隐色化合物的衣物洗涤护理组合物以及用于处理纺织物材料的家用方法(例如,用于洗涤衣物制品或服装的方法)。

[0054] 优选地,隐色化合物赋予布料相对色调角为210至345,或甚至相对色调角为240至320,或甚至相对色调角为250至300(例如250至290)的色调。相对色调角可通过如本领域已知的任何合适的方法进行测定。然而,就隐色实体在棉上的沉积而言,相对于不存在任何隐色实体的棉,优选地可如本文进一步所详述的那样对其进行测定。

[0055] 在一个优选的实施方案中,衣物洗涤护理组合物在储存30天之后,在洗涤时提供给棉的增白有益效果大于初始增白有益效果。在一个实施方案中,衣物洗涤护理组合物在

25℃下储存1、2、4、7、14、21、28、30、60、90、120、150、180、270或360天之后或在50℃下储存1、2、4、7、14、21、28、30、45或60天之后具有至少5%的白度改善数(WIN<sub>x</sub>),如本文进一步所详述。在另一个实施方案中,衣物洗涤护理组合物在25℃下储存1、2、4、7、14、21、28、30、60、90、120、150、180、270或360天之后或在50℃下储存1、2、4、7、14、21、28、30、45或60天之后具有至少10%的白度改善数(WIN<sub>x</sub>)。在一个实施方案中,衣物洗涤护理组合物在25℃下储存14天之后具有至少5%的白度改善数(WIN<sub>x</sub>),并且最优选地,在25℃下储存28天之后具有至少10%的白度改善数(WIN<sub>x</sub>)。在另一个实施方案中,衣物洗涤护理组合物在50℃下储存14天之后具有至少5%的白度改善数(WIN<sub>x</sub>),并且最优选地,在50℃下储存28天之后具有至少10%的白度改善数(WIN<sub>x</sub>),如本文进一步所详述。

[0056] 衣物洗涤护理成分

[0057] 表面活性剂体系

[0058] 本发明的产物可包含从约0.00重量%,更通常从约0.10重量%至80重量%的表面活性剂。在一个方面,此类组合物可包含约5重量%至50重量%的表面活性剂。所用的表面活性剂可为阴离子类型、非离子类型、两性类型、两性电解质类型、两性离子类型或阳离子类型,或可包括这些类型的相容混合物。如果织物护理产品为衣物洗涤剂,则通常采用阴离子和非离子表面活性剂。另一方面,如果织物护理产品为织物软化剂,则通常采用阳离子表面活性剂。

[0059] 阴离子表面活性剂

[0060] 可用的阴离子表面活性剂本身可为若干种不同的类型。例如,高级脂肪酸的水溶性盐(即“皂”)是本文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,或甚至约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。皂可通过脂肪和油的直接皂化而制得,或通过游离脂肪酸的中和而制得。尤其可用的是衍生自椰子油和牛脂的脂肪酸的混合物的钠盐和钾盐,也就是牛脂和椰子油的钠皂或钾皂。

[0061] 优选的烷基硫酸盐是C8-18烷基烷氧基化硫酸盐,优选地C12-15烷基或羟烷基烷氧基化硫酸盐。优选地,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。烷基基团可以是支链或直链的。在其他示例中,烷氧基化烷基硫酸盐表面活性剂可为烷氧基化烷基硫酸盐的混合物,所述混合物具有约12至约30个碳原子范围内的平均(算术平均)碳链长度,或约12至约15个碳原子的平均碳链长度,以及约1mol至约4mol亚乙基氧、亚丙基氧、或它们的混合物的平均(算术平均)烷氧基化度,或约1.8mol亚乙基氧、亚丙基氧、或它们的混合物的平均(算术平均)烷氧基化度。烷氧基化烷基硫酸盐表面活性剂可具有约10个碳原子至约18个碳原子的碳链长度,以及约0.1mol至约6mol亚乙基氧、亚丙基氧、或它们的混合物的烷氧基化度。烷氧基化烷基硫酸盐可以用环氧乙烷、环氧丙烷、或它们的混合物进行烷氧基化。烷基醚硫酸盐表面活性剂可包含峰值乙氧基化物分布。具体示例包括源于NEODOL<sup>®</sup>醇的C12-C15 E0 2.5硫酸盐、C14-C15 E0 2.5硫酸盐和C12-C15 E0 1.5硫酸盐(得自Shell),以及源于天然醇的C12-C14 E03硫酸盐、C12-C16 E03硫酸盐、C12-C14 E02硫酸盐和C12-C14 E01硫酸盐(得自Huntsman)。AES可以是直链的、支链的或它们的组合。烷基基团可源于合成或天然醇,诸如以商品名Neodol<sup>®</sup>由Shell,以商品名Safol<sup>®</sup>、Lial<sup>®</sup>和Isalchem<sup>®</sup>由Sasol供应的那些,或源于植物油诸如椰子和棕榈仁的中切醇。另一种合适的阴离子去污表面活性剂是烷基醚羧酸盐,包

含C10-C26直链或支链,优选地C10-C20直链,最优选地C16-C18直链烷基醇,以及2至20,优选地7至13,更优选地8至12,最优选地9.5至10.5个乙氧基化物。可使用酸形式或盐形式诸如钠或铵盐,并且烷基链可包含一个顺式双键或反式双键。烷基醚羧酸购自Kao (Akypo<sup>®</sup>)、Huntsman (Empicol<sup>®</sup>)和Clariant (Emulsogen<sup>®</sup>)。

[0062] 其他可用的阴离子表面活性剂可包括烷基苯磺酸盐的碱金属盐,其中直链(线性)或支链构型的烷基基团包含约9至约15个碳原子。在一些示例中,烷基基团为直链的。此类直链烷基苯磺酸盐被称为“LAS”。在其他示例中,直链烷基苯磺酸盐可在烷基基团中具有约11至14个碳原子平均数。在具体示例中,线性直链烷基苯磺酸盐可在烷基基团中具有约11.8个碳原子的碳原子平均数,其可缩写为C11.8LAS。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)可通过使可商购获得的直链烷基苯(LAB)磺化而获得;适宜的LAB包括低级2-苯基LAB,如以商品名 Isochem<sup>®</sup>由Sasol提供的那些,或以商品名 Petrelab<sup>®</sup>由Petresa提供的那些,其他适宜的LAB包括高级2-苯基LAB,如以商品名 Hyblene<sup>®</sup>由Sasol提供的那些。适宜的阴离子去污表面活性剂为通过DETAL催化方法获得的烷基苯磺酸盐,虽然其他合成途径如HF也可以是适宜的。在一个方面,使用LAS的镁盐。用于本文的合适的阴离子磺酸盐表面活性剂包括C8-C18烷基或羟烷基磺酸盐的水溶性盐;C11-C18烷基苯磺酸盐(LAS)、改性的烷基苯磺酸盐(MLAS),如WO 99/05243、WO 99/05242、WO 99/05244、WO 99/05082、WO 99/05084、WO 99/05241、WO 99/07656、WO 00/23549和WO 00/23548中所述;甲基酯磺酸盐(MES);和 $\alpha$ -烯炔磺酸盐(AOS)。还包括链烷磺酸盐的那些可以是单磺酸盐和/或二磺酸盐,它们通过磺化10至20个碳原子的链烷烃而获得。磺酸盐表面活性剂还可包括烷基甘油基磺酸盐表面活性剂。

[0063] 本发明的阴离子表面活性剂可以酸的形式存在,并且所述酸的形式可被中和以形成期望用于本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诸如氢氧化物,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他优选试剂包括氨、胺或链烷醇胺。链烷醇胺是优选的。适宜的非限制性示例包括单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、以及本领域已知的其他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。

#### [0064] 非离子表面活性剂

[0065] 优选地,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包括烷氧基化脂肪醇。所述非离子表面活性剂可选自式R(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>OH的乙氧基化醇和乙氧基化烷基酚,其中R选自包含约8至约15个碳原子的脂族烃基和其中烷基基团包含约8至约12个碳原子的烷基苯基基团,并且n的平均值为约5至约15。可用于本文的非离子表面活性剂的其他非限制性示例包括:C8-C18烷基乙氧基化物,例如购自Shell的 NEODOL<sup>®</sup>非离子表面活性剂;C6-C12烷基酚烷氧基化物,其中所述烷氧基化物单元可为亚乙基氧单元,亚丙基氧单元或它们的混合物;C12-C18醇和C6-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<sup>®</sup>;C14-C22中链支化醇,BA;C14-C22中链支化的烷基烷氧基化物,BAE<sub>x</sub>,其中x为1至30;烷基多糖;具体地烷基多苷;多羟基脂肪酸酰胺;以及醚封端聚(烷

氧基化)醇表面活性剂。具体示例包括C12-C15 E07和C14-C15 E07 NEODOL<sup>®</sup>非离子表面活性剂(得自Shell)、C12-C14 E07和C12-C14 E09 Surfonic<sup>®</sup>非离子表面活性剂(得自Huntsman)。

[0066] 高度优选的非离子表面活性剂是格尔伯特醇与每摩尔醇2摩尔至18摩尔,优选地2摩尔至15摩尔,更优选地5摩尔至9摩尔的环氧乙烷的缩合产物。合适的非离子表面活性剂包括以商品名Lutensol<sup>®</sup>得自BASF的那些。Lutensol XP-50是包含平均约5个乙氧基基团的格尔伯特乙氧基化物。Lutensol XP-80包含平均约8个乙氧基基团。用于本文的其他合适的非离子表面活性剂包括脂肪醇聚乙二醇醚、烷基聚葡萄糖苷和脂肪酸葡萄糖酰胺、基于格尔伯特醇的烷基聚葡萄糖苷。

#### [0067] 两性表面活性剂

[0068] 表面活性剂体系可包括两性表面活性剂,诸如氧化胺。优选的氧化胺是烷基二甲基氧化胺或烷基酰氨基丙基二甲基氧化胺,更优选地烷基二甲基氧化胺,并且尤其是椰油二甲基氧化胺。氧化胺可具有直链的或中间支化的烷基部分。

#### [0069] 两性电解质表面活性剂

[0070] 表面活性剂体系可包括两性电解质表面活性剂。具体地,两性电解质表面活性剂的非限制性示例包括:仲胺或叔胺的脂族衍生物,或杂环仲胺和叔胺的脂族衍生物,其中脂族基团可为直链或支链。脂族取代基之一可包含至少约8个碳原子,例如约8个至约18个碳原子,并且至少一个包含阴离子水增溶性基团,例如羧基、磺酸根、硫酸根。合适的两性表面活性剂的示例参见美国专利3,929,678第19栏第18-35行。

#### [0071] 两性离子表面活性剂

[0072] 两性离子表面活性剂在本领域中是已知的,并且通常包括总体呈电中性的表面活性剂,但携带至少一个正电荷原子/基团和至少一个负电荷原子/基团。两性离子表面活性剂的示例包括:仲胺和叔胺的衍生物;杂环仲胺和叔胺的衍生物;或季铵、季磷鎓或叔硫化合物的衍生物。参见美国专利3,929,678第19栏第38行至第22栏第48行,例如两性离子表面活性剂;甜菜碱,包括烷基二甲基甜菜碱和椰油二甲基酰氨基丙基甜菜碱、C<sub>8</sub>至C<sub>18</sub>(例如C<sub>12</sub>至C<sub>18</sub>)氧化胺以及磺基甜菜碱和羟基甜菜碱,诸如N-烷基-N,N-二甲基氨基-1-丙烷磺酸盐,其中烷基基团可为C<sub>8</sub>至C<sub>18</sub>,并且在某些实施方案中为C<sub>10</sub>至C<sub>14</sub>。用于本发明的优选两性离子表面活性剂是椰油酰氨基丙基甜菜碱。

#### [0073] 阳离子表面活性剂

[0074] 阳离子表面活性剂的示例包括季铵表面活性剂,其可特定具有至多26个碳原子。附加的示例包括a)如美国专利6,136,769中所论述的烷氧基化季铵(AQA)表面活性剂;b)如美国专利6,004,922中所论述的二甲基羟乙基季铵;c)如WO 98/35002、WO 98/35003、WO 98/35004、WO 98/35005和WO 98/35006中所论述的多胺阳离子表面活性剂,其以引用方式并入本文;d)如美国专利4,228,042、4,239,660、4,260,529和美国专利6,022,844中所论述的阳离子酯表面活性剂,其以引用方式并入本文;以及e)如美国专利6,221,825和WO 00/47708中所论述的氨基表面活性剂,其以引用方式并入本文,并且具体地为酰氨基丙基二甲基胺(APA)。可用的阳离子表面活性剂还包括1980年9月16日提交的Cockrell的美国专利4,222,905以及1980年12月16日提交的Murphy的美国专利4,239,659中所述的那些,这两者也



以引用方式并入本文。季铵化合物可存在于织物增强剂组合物,诸如织物软化剂中,并且包含季铵阳离子,其为结构 $\text{NR}_4^+$ 的带正电荷的多原子离子,其中R为烷基基团或芳基基团。

#### [0075] 辅助清洁添加剂

[0076] 本发明的清洁组合物也可包含辅助清洁添加剂。清洁辅助添加剂的确切性质及其掺入的水平将取决于所述清洁组合物的物理形式,以及使用其进行的清洁操作的确切性质。

[0077] 所述辅助清洁添加剂可选自助洗剂、结构剂或增稠剂、粘土污垢移除/抗再沉积剂、聚合物去垢剂、聚合物分散剂、聚合物油脂清洁剂、酶、酶稳定体系、漂白化合物、漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、增白剂、染料、调色剂、染料转移抑制剂、螯合剂、抑泡剂、软化剂和香料。该辅助清洁添加剂的列表仅示例而非限制于可使用的辅助清洁添加剂的类型。原则上,本发明可使用本领域已知的任何辅助清洁添加剂。

#### [0078] 聚合物

[0079] 所述组合物可包含一种或多种聚合物。非限制性示例(其全部可任选地改性)包括聚乙烯亚胺、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)、聚羧酸酯或烷氧基化取代酚(ASP),如WO 2016/041676中所述。ASP分散剂的示例包括但不限于HOSTAPAL BV CONC S1000(购自Clariant)。

[0080] 聚胺可用于油脂、微粒去除或污渍去除。可将多种胺和聚亚烷基亚胺烷氧基化至各种程度以实现疏水性或亲水性清洁。此类化合物可包括但不限于乙氧基化聚乙烯亚胺、乙氧基化六亚甲基二胺以及它们的硫酸化形式。此类聚合物的可用示例是HP20(购自BASF)或具有以下通式结构的聚合物:

[0081] 双 $((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n)(\text{CH}_3)-\text{N}^+-\text{C}_x\text{H}_{2x}-\text{N}^+-\text{CH}_3$ -双 $((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n)$ ,其中 $n=20$ 至 $30$ ,并且 $x=3$ 至 $8$ ,或其硫酸化或磺酸化变体。也可包括多丙氧基化-多乙氧基化两亲性聚乙烯亚胺衍生物以实现较大的油脂去除和乳化。这些可包含烷氧基化的聚亚烷基亚胺,优选具有内部聚亚乙基氧嵌段和外部聚亚丙基氧嵌段。洗涤剂组合物还可包含可用于提高饮料去污效果的未经改性的聚乙烯亚胺。各种分子量的PEI能够以商品名Lupasol<sup>®</sup>从BASF Corporation商购获得。合适的PEI的示例包括但不限于Lupasol FG<sup>®</sup>、Lupasol G-35<sup>®</sup>。

[0082] 所述组合物可包含一种或多种羧酸酯聚合物,诸如可用作聚合物分散剂的马来酸酯/丙烯酸酯无规共聚物或聚丙烯酸酯均聚物。烷氧基化聚羧酸酯(诸如从聚丙烯酸酯制备的那些)也可用于提供粘土分散性。此类材料描述于WO 91/08281中。化学上,这些材料包括聚丙烯酸酯,其每隔7-8个丙烯酸酯单元具有一个乙氧基侧链。侧链具有式 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,其中 $m$ 为2-3,并且 $n$ 为6-12。所述侧链通过酯或醚连接到聚丙烯酸酯“主链”,以提供“梳型聚合物”结构。

[0083] 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;以及(ii)至少一个侧基部分,其选自聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、以及它们的混合物。两亲性接枝共聚物的示例为由BASF提供的Sokalan HP22。

[0084] 烷氧基化取代酚(如WO 2016/041676所述)也是提供粘土分散性的聚合物的合适示例。Hostapal BV Conc S1000(购自Clariant)是ASP分散剂的一个非限制性示例。

[0085] 优选地,组合物包含一种或多种去垢性聚合物。合适的去垢性聚合物为聚酯去垢性聚合物,诸如Repel-o-tex聚合物,包括由Rhodia提供的Repel-o-tex SF、SF-2和SRP6。其

他合适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、SRN260SRN300和SRN325。其他合适的去垢性聚合物为Marloquest聚合物,诸如由Sasol提供的Marloquest SL、HSCB、L235M、B、G82。其他合适的去垢性聚合物包括如US 9,365,806所述的甲基封端的乙氧基化丙氧基化去垢性聚合物。

[0086] 优选地,组合物包含一种或多种多糖,所述多糖可具体地选自羧甲基纤维素、甲基羧甲基纤维素、磺乙基纤维素、甲基羟乙基纤维素、羧甲基木葡聚糖、羧甲基木聚糖、磺乙基半乳甘露聚糖、羧甲基半乳甘露聚糖、羟乙基半乳甘露聚糖、磺乙基淀粉、羧甲基淀粉、以及它们的混合物。适用于本发明的其他多糖是葡聚糖。优选的葡聚糖是聚 $\alpha$ -1,3-葡聚糖,即包含经由糖苷键(即葡萄糖苷键)连接在一起的葡萄糖单体单元的聚合物,其中至少约50%的糖苷键是 $\alpha$ -1,3-糖苷键。聚 $\alpha$ -1,3-葡聚糖为一类多糖。聚 $\alpha$ -1,3-葡聚糖可使用一种或多种葡糖基转移酶由蔗糖通过酶促方法产生,例如,如美国专利7,000,000和美国专利申请公布No. 2013/0244288和2013/0244287(这些专利均以引用方式并入本文)中所述。

[0087] 组合物中所用的其他合适多糖是阳离子多糖。阳离子多糖的示例包括阳离子瓜耳胶衍生物、含季氮纤维素醚、以及作为醚化纤维素、瓜尔胶和淀粉的共聚物的合成聚合物。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,该凝聚层相通过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。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。

[0088] 聚合物还可用作其他洗涤剂原料的沉积助剂。优选的沉积助剂选自阳离子聚合物和非离子聚合物。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。

#### [0089] 附加胺

[0090] 已知聚胺用于提高油脂去除。就性能而言优选的环状和直链胺是1,3-双(甲胺)-环己烷、4-甲基环己烷-1,3-二胺(Baxxodur ECX 210,由BASF供应)、1,3-丙二胺、1,6-己二胺、1,3-戊二胺(Dytek EP,由Invista供应)、2-甲基-1,5-戊二胺(Dytek A,由Invista供应)。US6710023公开了包含所述二胺和含有至少三个3个质子化胺的聚胺的手洗餐具洗涤组合物。根据本发明的聚胺具有高于洗涤pH的至少一种 $pK_a$ ,以及大于约6且低于洗涤pH的至少两种 $pK_a$ 。优选的聚胺选自四亚乙基戊胺、六乙基六胺、七乙基七胺、八乙基八胺、九乙基九胺、以及它们的混合物(购自Dow、BASF和Huntman)。如US9752101、US9487739、US9631163所述,对尤其优选的聚醚胺进行亲脂改性。

#### [0091] 染料转移抑制剂(DTI)

[0092] 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方案中,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。合适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、聚乙烯基噁唑烷酮和聚乙烯基咪唑、或它们的混合物。适宜的示例包括得自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<sup>®</sup> HP 56K、Sokalan<sup>®</sup> HP 66。其他合适的DTI如W02012/004134中所述。当存在于受试组合物中时，染料转移抑制剂可按所述组合物的重量计以约0.0001%至约10%，约0.01%至约5%或者甚至约0.1%至约3%的水平存在。

#### [0093] 酶

[0094] 酶可包括在清洁组合物中用于多种用途，包括从基底去除蛋白质基污渍、碳水化合物基污渍或甘油三酯基污渍，防止织物洗涤时移动染料转移，以及织物修复。合适的酶包括蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、糖酶、纤维素酶、氧化酶、过氧化物酶、甘露聚糖酶，以及它们任何合适来源的混合物，如植物、动物、细菌、真菌和酵母来源。可用于本文所述清洁组合物中的其他酶包括半纤维素酶、过氧化物酶、蛋白酶、纤维素酶、内切葡聚糖酶、木聚糖酶、脂酶、磷脂酶、淀粉酶、葡糖淀粉酶、木聚糖酶、酯酶、角质酶、果胶酶、角质素酶、还原酶、氧化酶、酚氧化酶、脂氧合酶、木质素酶、支链淀粉酶、丹宁酸酶、戊聚糖酶、麦拉宁酶、β-葡聚糖酶、阿拉伯糖苷酶、透明质酸酶、软骨素酶、漆酶、或它们的混合物，酯酶、甘露聚糖酶、果胶酸裂解酶、和或它们的混合物。其他合适的酶包括核酸酶。所述组合物可包含核酸酶。核酸酶是能够切割核酸的核苷酸亚单位之间的磷酸二酯键的酶。本文的核酸酶优选地为脱氧核糖核酸酶或核糖核酸酶或它们的功能性片段。酶选择受以下因素的影响，如pH-活性和/或稳定性最适度、热稳定性、以及对活性洗涤剂、助洗剂等稳定性。

[0095] 酶可以按所述清洁组合物的重量计0.0001%至5%活性酶的水平掺入到所述清洁组合物中。所述酶能够以独立的单一成分或以两种或更多种酶的混合物的形式加入。

[0096] 在一些实施方案中，可使用脂肪酶。脂肪酶能够以商品名Lipex购自Novozymes (Denmark)。淀粉酶(Natalase<sup>®</sup>、Stainzyme<sup>®</sup>、Stainzyme Plus<sup>®</sup>)可由Novozymes (Bagsvaerd, Denmark)供应。蛋白酶可由Genencor International (Palo Alto, Calif., USA)供应(例如，Purafect Prime<sup>®</sup>)或由Novozymes (Bagsvaerd, Denmark)供应(例如，Liquanase<sup>®</sup>、Coronase<sup>®</sup>、Savinase<sup>®</sup>)。其他优选的酶包括果胶酸裂解酶，优选以商品名Pectawash<sup>®</sup>、Xpect<sup>®</sup>、Pectaway<sup>®</sup>出售的那些，以及以商品名Mannaway<sup>®</sup>出售的甘露聚糖酶(均得自Novozymes A/S (Bagsvaerd, Denmark))和Purabrite<sup>®</sup> (Genencor International Inc. (Palo Alto, California))。各种酶材料以及用于将它们掺入合成清洁组合物中的方法公开于W0 9307263 A; W0 9307260 A; W0 8908694 A; 美国专利3,553,139; 4,101,457; 和美国专利4,507,219中。可用于液体清洁组合物的酶材料以及它们在此类组合物中的掺入公开于美国专利4,261,868中。

#### [0097] 酶稳定体系

[0098] 按组合物的重量计，本文所述的包含酶的组合物可任选地包含约0.001%至约10%的酶稳定体系，在一些示例中，包含约0.005%至约8%的酶稳定体系，并且在其他示例中，包含约0.01%至约6%的酶稳定体系。酶稳定体系可为与去污酶相容的任何稳定体系。此类体系可由其他制剂活性物质固有地提供，或者单独地添加，如由配制人员或由洗涤剂即用型酶的生产者添加。此类稳定体系可包含例如钙离子、硼酸、丙二醇、短链羧酸、硼酸、氯漂白剂清除剂以及它们的混合物，并且根据清洁组合物的类型和物理形式，被设计用于处理不同的稳定问题。硼酸盐稳定剂的综述参见美国专利4,537,706。

**[0099] 螯合剂:**

[0100] 优选地,组合物包含螯合剂和/或晶体生长抑制剂。合适的分子包括铜、铁和/或锰螯合剂、以及它们的混合物。合适的分子包括氨基羧酸酯、氨基膦酸酯、琥珀酸酯、它们的盐、以及它们的混合物。用于本文的适宜螯合剂的非限制性示例包括乙二胺四乙酸盐、N-(羟乙基)乙二胺三乙酸盐、次氨基三乙酸盐、乙二胺四丙酸盐、三亚乙基四胺六乙酸盐、二亚乙基三胺五乙酸盐、乙醇二甘氨酸、乙二胺四(亚甲基膦酸酯)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)(DTPMP)、乙二胺二琥珀酸盐(EDDS)、羟基乙烷二亚甲基膦酸(HEDP)、甲基甘氨酸双乙酸(MGDA)、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)、以及1,2-二羟基苯-3,5-二磺酸(钛试剂)、它们的盐、以及它们的混合物。钛试剂以及其他磺化儿茶酚也可用作有效的重金属螯合剂。用于本发明的螯合剂的其他非限制性示例存在于美国专利7445644、7585376和2009/0176684A1中。其他用于本文的合适螯合剂是市售的DEQUEST系列,以及来自Monsanto, DuPont和Nalco, Inc的螯合剂。

**[0101] 增白剂**

[0102] 按组合物的重量计,可将光学增白剂或其他增白剂或美白剂以约0.01%至约1.2%的水平掺入到本文所述的清洁组合物中。可用于本文的商业光学增白剂可分类成亚类,其包括但不限于二苯乙烯、吡啶啉、香豆素、羧酸、次甲基花青素、5,5-二氧化二苯并噻吩、唑类、5元和6元环杂环的衍生物、以及其他杂项试剂。此类增白剂的示例公开于“The Production and Application of Fluorescent Brightening Agents”, M. Zahradnik, John Wiley&Sons, New York (1982)中。可用于本发明组合物中的光学增白剂的具体非限制性示例为在美国专利4,790,856和美国专利3,646,015中指定的那些。高度优选的增白剂包括4,4'-双{[4-苯氨基-6-[双(2-羟乙基)氨基-s-三嗪-2-基]-氨基]-2,2'-二苯乙烯二磺酸钠}、4,4'-双{[4-苯氨基-6-吗啉代-s-三嗪-2-基]-氨基}-2,2'-二苯乙烯二磺酸盐、4,4''-双[(4,6-二-苯氨基-s-三嗪-2-基)-氨基]-2,2'-二苯乙烯二磺酸钠以及4,4'-双-(2-磺基苯乙烯基)联苯二钠。

**[0103] 漂白剂**

[0104] 组合物可优选包含一种或多种漂白剂。适宜的漂白剂包括光漂白剂、过氧化氢、过氧化氢源、预成形过酸、以及它们的混合物。

[0105] (1) 光漂白剂:例如磺化的酞菁锌、磺化酞菁铝、氧杂蒽染料以及它们的混合物;

[0106] (2) 预成形过酸:合适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,通常为过羧酸及盐、过碳酸及盐、过亚胺酸及盐、过氧单硫酸及盐(例如Oxone<sup>®</sup>),以及它们的混合物。适宜的示例包括过氧羧酸或其盐,或者过氧磺酸或其盐。尤其优选的过氧酸为苯二甲酰亚氨基过氧链烷酸,特别是ε-苯二甲酰亚氨基过氧己酸(PAP)。优选地,过氧酸或其盐具有在30℃至60℃范围内的熔点。

[0107] (3) 过氧化氢源:例如,无机过氧化氢合物盐,其包括碱金属盐诸如过硼酸钠盐(通常为二水合物或四水合物)、过碳酸钠盐、过硫酸钠盐、过磷酸钠盐、过硅酸钠盐以及它们的混合物。

**[0108] 织物着色染料**

[0109] 织物着色染料(有时称为调色剂、上蓝剂或美白剂)通常为织物提供蓝色或紫色色调。此类染料在本领域中是熟知的,并且能够单独使用或组合使用,以产生特定的调色色调。

和/或对不同的织物类型调色。织物着色染料可选自本领域已知的任何化学类别的染料,包括但不限于吡啶、葱醌类(包括多环醌类)、吡嗪、偶氮(例如,单偶氮、双偶氮、三偶氮、四偶氮、多偶氮)、苯并二呋喃、苯并二呋喃酮、类胡萝卜素、香豆素、花菁、二氮杂半花菁、二苯甲烷、甲贖、半花菁、靛蓝类、甲烷、萘酰亚胺、萘醌、硝基、亚硝基、噁嗪、酞菁、吡啶类、二苯乙烯、苯乙烯基、三芳基甲烷、三苯甲烷、氧杂蒽以及它们的混合物。本发明的衣物洗涤护理组合物中存在的辅助织物着色染料的量通常为基于总清洁组合物计0.0001重量%至0.05重量%,优选地0.0001重量%至0.005重量%。基于洗涤液体,织物着色染料的浓度通常为1ppb至5ppm,优选地10ppb至500ppb。

[0110] 适宜的织物着色染料包括小分子染料、聚合物染料和染料-粘土缀合物。优选的织物着色染料选自小分子染料和聚合物染料。适宜小分子染料选自落入酸性染料、直接染料、碱性染料、活性染料、溶剂型染料或分散染料的颜色指数(C.I., Society of Dyers and Colourists, Bradford, UK)分类中的染料。

[0111] 合适的聚合物染料包括选自下列的染料:包含共价键合(有时称为缀合)的色原体的聚合物(也称为染料-聚合物缀合物),例如具有共聚至该聚合物主链中的色原体单体的聚合物以及它们的混合物。优选的聚合物染料包含任选取代的烷氧化染料,诸如烷氧化三苯基-甲烷聚合物着色剂、烷氧化碳环和烷氧化杂环偶氮着色剂,包括烷氧化噻吩聚合物着色剂、以及它们的混合物,诸如织物-亲和性着色剂,其以商品名Liquitint<sup>®</sup>出售(Milliken, Spartanburg, South Carolina, USA)。

[0112] 合适的染料粘土缀合物包括选自包含以下的组的染料粘土缀合物:至少一种阳离子/碱性染料和绿土粘土;优选的粘土选自蒙脱石粘土、锂蒙脱石粘土、皂石粘土以及它们的混合物。

[0113] 颜料在本领域中是熟知的,并且也可用于本文的衣物洗涤护理组合物中。合适的颜料包括C.I.颜料蓝15至20(尤其是15和/或16)、C.I.颜料蓝29、C.I.颜料紫15、单星蓝以及它们的混合物。

#### [0114] 助洗剂

[0115] 本发明的清洁组合物可任选地包含助洗剂。

[0116] 选自硅铝酸盐和硅酸盐的助洗剂有助于控制洗涤水中的矿物硬度,或有助于从表面除去颗粒状污垢。适宜的助洗剂选自磷酸盐、聚磷酸盐,尤其是其钠盐;除了碳酸钠或倍半碳酸钠之外的碳酸盐、碳酸氢盐、倍半碳酸盐和碳酸盐矿物;有机一羧酸盐、二羧酸盐、三羧酸盐和四羧酸盐,尤其是酸、钠、钾或链烷醇铵盐形式的水溶性非表面活性剂羧酸盐,以及低聚或水溶性低分子量聚合物羧酸盐,包括脂族和芳族类型;以及植酸。这些可由硼酸盐补充,例如出于pH缓冲目的,或者由硫酸盐,尤其是硫酸钠和任何其他填料或载体补充,它们可能对工程化稳定表面活性剂和/或包含助洗剂的清洁组合物是重要的。

#### [0117] pH缓冲液体系

[0118] 组合物还可包含pH缓冲剂体系。可配制本文的清洁组合物,使得在含水清洁操作中使用期间,洗涤水将具有介于约6.0和约12之间的pH,并且在一些示例中,介于约7.0和11之间的pH。将pH控制在推荐的使用水平的技术包括使用缓冲液、碱或酸等,这些技术是本领域的技术人员所熟知的。这些包括但不限于使用碳酸钠、柠檬酸或柠檬酸钠、单乙醇胺或其他胺、硼酸或硼酸盐、以及本领域熟知的其他pH调节化合物。通过延迟释放柠檬酸,本文的

清洁组合物可包括动态的洗涤中pH特征。

[0119] 结构剂/增稠剂

[0120] 结构化液体可为内部结构化的,从而使得所述结构由主要成分(例如表面活性剂物质)形成,和/或可为通过使用次级成分(例如聚合物、粘土和/或硅酸盐物质)提供三维基质结构而外部结构化的。所述组合物可包含按所述组合物的重量计约0.01%至约5%的结构剂,并且在一些示例中包含按所述组合物的重量计约0.1%至约2.0%的结构剂。结构剂可选自甘油二酯和甘油三酯、乙二醇二硬脂酸酯、微晶纤维素、基于纤维素的材料、微纤维纤维素、生物聚合物、黄原胶、结冷胶、以及它们的混合物。在一些示例中,适宜的结构剂包括氢化蓖麻油及其非乙氧基化衍生物。其他适宜的结构剂公开于美国专利6,855,680中。此类结构剂具有螺纹状的结构化体系,其具有一定范围的纵横比。另外的合适结构剂和用于制备它们的方法描述于W0 2010/034736中。

[0121] 抑泡剂

[0122] 可将用于减少或抑制泡沫形成的化合物掺入到本文所述的清洁组合物中。泡沫抑制可能在如美国专利4,489,455、4,489,574中所描述的所谓“高浓度清洁过程”中和在前加载式洗衣机中尤其重要。

[0123] 多种材料可作为抑泡剂使用,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)。抑泡剂的示例包括单羧酸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)、一价醇的脂肪酸酯、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;4,075,118;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。

[0124] 本文的清洁组合物可包含按所述组合物的重量计0%至约10%的抑泡剂。当用作抑泡剂时,单羧酸脂肪酸及其盐可以按所述清洁组合物的重量计至多约5%的量存在,并且在一些示例中可为按所述清洁组合物的重量计约0.5%至约3%。按清洁组合物的重量计,硅氧烷抑泡剂可以至多约2.0%的量使用,但也可使用更高的量。单硬脂基磷酸盐抑泡剂可以按所述清洁组合物的重量计约0.1%至约2%范围内的量使用。烃抑泡剂可以按所述清洁组合物的重量计约0.01%至约5.0%范围内的量使用,但也可使用更高的水平。醇抑泡剂可以按所述清洁组合物的重量计约0.2%至约3%使用。

[0125] 促泡剂

[0126] 如果期望高度起泡,可将促泡剂(诸如C10-C16烷醇酰胺)以按清洁组合物的重量计约1%至约10%掺入清洁组合物中。一些示例包括C10-C14单乙醇和二乙醇酰胺。如果需要,可以按所述清洁组合物的重量计约0.1%至约2%的水平加入水溶性镁盐和/或钙盐诸如MgCl<sub>2</sub>、MgSO<sub>4</sub>、CaCl<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub>等,以提供附加的泡沫,并且增强油脂去除性能。

[0127] 填料和载体

[0128] 填料和载体可用于本文所述的清洁组合物中。如本文所用,术语“填料”和“载体”具有相同的含义并且可互换使用。液体清洁组合物和包含液体组分的其他清洁组合物形式(诸如含液体的单位剂量清洁组合物)可包含水和其他溶剂作为填料或载体。由甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和苯氧基乙醇例示的低分子量伯醇或仲醇是合适的。在一些示例中可使用一

元醇来使表面活性剂增溶,并且也可使用多元醇,诸如包含2至约6个碳原子以及2至约6个羟基基团的那些(例如,可使用1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2,3-丁二醇、乙二醇和甘油)。也可使用含胺的溶剂。

#### [0129] 使用方法

[0130] 本发明包括用于增白织物的方法。适于销售给消费者的致密流体洗涤剂组合物适用于衣物洗涤预处理应用、衣物洗涤清洁应用和家庭护理应用中。此类方法包括但不限于以下步骤:使以纯形式或稀释于洗涤液体中的洗涤剂组合物与可能或可能没有染污的织物的至少一部分接触,并且然后任选地漂洗织物。可在任选的漂洗步骤之前使织物材料经受洗涤步骤。机洗方法可包括在洗衣机中用含水洗涤溶液处理染污的衣物,该含水洗涤溶液具有溶解或分散于其中的有效量的根据本发明所述的机洗衣物洗涤剂组合物。洗涤剂组合物的“有效量”是指约20g至约300g的产品溶解或分散于约5L至约65L体积的洗涤溶液中。水温可在约5°C至约100°C的范围内。水与染污的材料(例如织物)的比率可为约1:1至约30:1。组合物可以溶液中约500ppm至约15,000ppm的浓度使用。在织物衣物洗涤组合物的情况下,用量还可不仅取决于污垢和污渍的类型和严重程度,而且取决于洗涤水温度、洗涤水的体积和洗衣机的类型(例如顶部加载式、前加载式、垂直轴日式自动洗衣机)而变化。

[0131] 本文的洗涤剂组合物可用于在降低的洗涤温度下洗涤织物。这些洗涤织物的方法包括以下步骤:将衣物洗涤剂组合物递送到水中以形成洗涤液体,以及将洗涤织物添加到所述洗涤液体中,其中洗涤液体具有约0°C至约20°C,或约0°C至约15°C,或约0°C至约9°C的温度。织物可在衣物洗涤剂组合物与水接触之前、或之后、或同时与水接触。另一种方法包括使使用洗涤剂组合物浸渍的非织造基底与染污的材料接触。本文所用的“非织造基底”可包括具有合适基重、厚度(厚)、吸收率和强度特性的任何常规样式的非织造片材或纤维网。合适的可商购获得的非织造基底的非限制性示例包括由DuPont以商品名SONTARA®出售以及由James River Corp.以商品名POLYWEB®出售的那些。

[0132] 手洗/浸泡方法以及手洗与半自动洗衣机组合也包括在内。

#### [0133] 用于组合物的包装

[0134] 本文所述的清洁组合物可包装在任何合适的容器中,包括由纸材、硬纸板、塑性材料和任何合适的层合物构造的那些。任选的包装类型描述于欧洲专利申请94921505.7中。

#### [0135] 多隔室小袋

[0136] 本文所述的清洁组合物还可包装成多隔室清洁组合物。

#### [0137] 其他助剂成分

[0138] 各种各样的其他成分可用于本文的清洁组合物中,包括例如其他活性成分、载体、水溶助长剂、加工助剂、染料或颜料、用于液体制剂、固体或其他液体填充剂的溶剂、赤藓红、胶态二氧化硅、蜡、益生菌、脂肽、氨基纤维素聚合物、蓖麻油酸锌、香料微胶囊、鼠李糖脂、槐糖脂、糖肽、甲基酯乙氧基化物、磺化交酯、可分解表面活性剂、生物聚合物、硅氧烷、改性硅氧烷、氨基硅氧烷、沉积助剂、水溶助长剂(尤其是异丙苯磺酸盐、甲苯磺酸盐、二甲苯磺酸盐和萘盐)、PVA颗粒包封的染料或香料、珠光剂、泡腾剂、变色体系、硅氧烷聚氨酯、遮光剂、片剂崩解剂、生物质填充剂、快干硅氧烷、乙二醇二硬脂酸酯、淀粉香料包封物、乳化油(包括烃油、聚烯烃和脂肪酸酯)、双酚抗氧化剂、微纤维纤维素结构剂、前香料、苯乙烯/丙烯酸酯聚合物、三嗪、皂、超氧化物歧化酶、二苯甲酮蛋白酶抑制剂、官能化的TiO<sub>2</sub>、二

丁基磷酸盐、二氧化硅香料胶囊剂、以及其他助剂成分,胆碱氧化酶、三芳基甲烷蓝和紫碱性染料、次甲基蓝和紫碱性染料、葱醌蓝和紫碱性染料、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和咕吨染料碱性紫10、烷氧基化三苯甲烷聚合物着色剂;烷氧基化噻吩聚合物着色剂;噻唑鎓染料、云母、二氧化钛涂层云母、氯化铍、以及其他活性剂。

[0139] 抗氧化剂:组合物可任选地包含约0.001重量%至约2重量%的存在于组合物中的抗氧化剂。优选地,抗氧化剂以0.01重量%至0.08重量%范围内的浓度存在。可使用抗氧化剂的混合物。

[0140] 用于本发明的一类抗氧化剂是烷基化酚。位阻酚类化合物是具有该式的优选类型的烷基化酚。优选的该类型位阻酚类化合物是3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯(BHT)。

[0141] 此外,用于组合物的氧化剂可选自 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -生育酚、乙氧基喹、2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉、2,6-二叔丁基对苯二酚、叔丁基羟基苯甲醚、木素磺酸以及它们的盐、以及它们的混合物。

[0142] 本文所述的清洁组合物也可包含维生素和氨基酸,诸如:水溶性维生素以及它们的衍生物、水溶性氨基酸以及它们的盐和/或衍生物、水溶性氨基酸粘度改性剂、染料、非挥发性溶剂或稀释剂(水溶性的和非水溶性的)、珠光助剂、灭虱药、pH调节剂、防腐剂、皮肤活性剂、防晒剂、UV吸收剂、烟酰胺、咖啡因和米诺地尔。

[0143] 本发明的清洁组合物还可包含颜料物质,诸如亚硝基颜料、单偶氮颜料、重氨基颜料、类胡萝卜素颜料、三苯甲烷颜料、三芳基甲烷颜料、咕吨类颜料、喹啉颜料、噁嗪颜料、吡嗪颜料、葱醌颜料、靛青类颜料、硫堇靛青类颜料、喹吡啶酮颜料、酞菁颜料、植物性颜料、以及天然颜料,其包括水溶性组分诸如具有C.I.名称的那些。

[0144] 本发明的清洁组合物也可包含抗微生物剂。阳离子活性成分可包括但不限于N-烷基二甲基苄基氯化铵、烷基二甲基乙基苄基氯化铵、二烷基二甲基季铵化合物,诸如二癸基二甲氯化铵、N,N-二癸基-N-甲基-聚(氧基乙基)丙酸铵、二辛基二癸基氯化铵,还包括季盐物类,诸如苄索氯铵以及具有无机或有机抗衡离子(诸如溴、碳酸根或其他部分)的季铵化合物,包括二烷基二甲基碳酸铵、以及抗微生物胺诸如葡糖酸氯己定、PHMB(聚六亚甲基双胍)、双胍的盐、取代的双胍衍生物、含季铵化合物的有机盐或含季铵化合物的无机盐或它们的混合物。

[0145] 在一个方面,公开了此类方法包括以下步骤:任选地洗涤和/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,然后任选地洗涤和/或漂洗所述表面或织物,以及任选的干燥步骤。

[0146] 此类表面或织物的干燥可通过家庭或工业环境中采用的普通方法中的任一种而实现。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,并且本发明适用于纤维素基底,并且在一些方面还适用于合成纺织物诸如聚酯和尼龙,并且适于处理混合的织物和/或纤维,其包含合成和纤维素织物和/或纤维。合成织物的示例为聚酯、尼龙,这些可存在于与纤维素纤维的混合物中,例如涤棉布织物。溶液通常具有7至11,更通常8至10.5的pH。组合物通常以溶液中500ppm至5,000ppm的浓度使用。水温通常在约5°C至约90°C的范围内。水与织物的比率通常为约1:1至约30:1。



[0147] 测试方法

[0148] 本文的测试方法中所用的织物样本可购自Testfabrics, Inc. (West Pittston, PA), 并且为100%棉, 型号403(切割成2"×2")和/或型号464(切割成4"×6"), 以及未经增白的多纤维物, 尤其是型号41(5em×10cm)。

[0149] 使用以下四种分光光度计之一, 在干燥织物样本上进行所有的反射光谱和颜色测量, 包括L\*、a\*、b\*、K/S和白度指数(WI CIE)值: (1) Konica-Minolta 3610d反射式分光光度计(Konica Minolta Sensing Americas, Inc., Ramsey, NJ, USA; D65照度, 10°观测, 不包含UV光), (2) LabScan XE反射式分光光度计(HunterLabs, Reston, VA; D65照度, 10°观测, 不包含UV光), (3) Color-Eye® 7000A (GretagMacbeth, New Windsor, NY, USA; D65光, 不包含UV), 或(4) Color i7分光光度计(X-rite, Inc., Grand Rapids, MI, USA; D65光, 不包含UV)。使用通过叠置较小的内部重复试样(例如, 2"×2"型号403)或折叠较大的织物样本(例如, 4"×6"型号464)所获得的两个织物层进行测量。

[0150] 除非另外指明, 在照射织物的情况下, 在设定为37°C最大柜内温度、57°C最大黑板温度(BPT黑板几何结构)和35%RH(相对湿度)的配备有S型硼硅酸盐内滤镜(产品号20277300)和外滤镜(产品号20279600)的Atlas Xenon Fade-Ometer Ci3000+(Atlas Material Testing Technology, Mount Prospect, Illinois, USA)中, 使干燥后的指定织物暴露于0.77W/m<sup>2</sup>@420nm辐照度的模拟日光。除非另外指明, 照射在所述持续时间内连续。

[0151] I. 由洗涤溶液测定隐色化合物效率的方法

[0152] 通过使用不含增白剂的重垢型液体衣物洗涤剂(1.55g/L的水性溶液)在49°C下洗涤两次, 在使用前清洗棉样本(型号403)。在选自乙醇或50:50的乙醇:水(优选地乙醇)的溶剂中制备每种待测隐色聚合物的浓缩原液。

[0153] 基础洗涤溶液是如下制备的: 将不含增白剂的重垢型液体衣物洗涤剂(5.23g/1.0L)溶解于去离子水中。将四个条带状棉样本一起称重并与两个10mm玻璃弹珠一起置入250mL锥形瓶中。准备总共三个此类烧瓶, 以用于待测的每种洗涤溶液。对基础洗涤溶液投配隐色聚合物原液, 以实现具有期望的 $2.0 \times 10^{-6}$ N的隐色部分洗涤浓度的洗涤溶液。(以举例的方式, 具有493.65g/当量隐色部分的当量重量的1.0ppm隐色聚合物的洗涤溶液, 或具有757.97g/当量隐色部分的当量重量的1.5ppm隐色着色剂的洗涤溶液提供了 $2.0 \times 10^{-6}$ N隐色部分的洗涤溶液。)

[0154] 将足以提供10.0:1.0液体:织物(w/w)比率的等分试样的该洗涤溶液置入三个250mL锥形瓶的每一者中。对每个烧瓶投配1000gPg原液硬度溶液, 以实现6gPg的最终洗涤硬度(3:1Ca:Mg)。

[0155] 将烧瓶放置在75型手动摇动器(Burrell Scientific, Inc. (Pittsburg, PA))上, 并且以最大设定搅拌12分钟, 之后通过抽吸去除洗涤溶液, 加入与所使用洗涤溶液的量相等的一定体积的漂洗水(0gPg)。对每个烧瓶投配1000gPg原液硬度溶液以实现6gPg的最终漂洗硬度(3:1Ca:Mg), 然后搅拌4分钟以上。通过抽吸去除漂洗液, 并且将织物样本甩干(Mini Countertop甩干机, The Laundry Alternative Inc. (Nashua, NH))1分钟, 然后放置在设定为135°F的食物脱水器中于暗处干燥2小时。

[0156] A. 干燥后黑暗条件

[0157] 在干燥过程后48小时, 使用LabScan XE反射式分光光度计在经干燥的样本上测量

棉织物的L\*、a\*、b\*和白度指数(WI CIE)值。对由每种隐色化合物(各自具有四个样本的三个烧瓶)产生的12个样本的L\*、a\*、和b\*值求平均值,并且使用以下公式进行计算各个隐色化合物的隐色化合物效率(LCE):

$$[0158] \quad LCE = DE^* = [(L^*_c - L^*_s)^2 + (a^*_c - a^*_s)^2 + (b^*_c - b^*_s)^2]^{1/2}$$

[0159] 其中下标c和s分别是指对照,即在不具有隐色聚合物的洗涤剂中洗涤的织物,和样品,即在包含隐色聚合物的洗涤剂中洗涤的织物。

[0160] 对由每种洗涤溶液(各自具有四个样本的三个烧瓶)产生的12个样本的WI CIE值求平均值,并且使用以下公式进行计算洗涤的白度指数变化:

$$[0161] \quad \Delta WI = WI \text{ CIE (洗涤后)} - WI \text{ CIE (洗涤前)}$$

#### [0162] B. 干燥后光照条件

[0163] 因为消费者习惯在世界各地有很大差异,所用方法必须允许整个条件下测量隐色化合物的有益效果的可能性。一种此类条件是在干燥后暴露于光照。一些隐色化合物在暗处储存下并未表现出与在光照储存下一样大的有益效果,因此每种隐色化合物必须均在两组条件下测试以测定最佳有益效果。因此,方法I包括使经干燥的织物在进行测量之前暴露于模拟日光中各种增量的时间,并将LCE值设为由以下所述暴露时间组获得的最大值。

[0164] 使干燥后指定的棉织物暴露于模拟日光15分钟、30分钟、45分钟、60分钟、75分钟、90分钟、120分钟和240分钟。在每种暴露时段后,使用LabScan XE反射式分光光度计在样本上测量棉织物的L\*、a\*、b\*和白度指数(WI CIE)值。各暴露时间点处的LCE和 $\Delta WI$ 值的计算如以上方法I.A.中所述,并且隐色化合物的LCE值和 $\Delta WI$ 值设为由所列暴露时间组获得的最大值。

#### [0165] II: 用于测定相对色调角(相对于不存在隐色化合物)的方法

[0166] 如下测定由隐色化合物递送给根据上述方法I处理的棉织物的相对色调角。

[0167] a) 将每种溶液中12个样本的a\*和b\*值平均,并且下式用于测定 $\Delta a^*$ 和 $\Delta b^*$ :

$$[0168] \quad \Delta a^* = a^*_s - a^*_c \text{ 并且 } \Delta b^* = b^*_s - b^*_c$$

[0169] 其中下标c和s分别是指在不具有隐色化合物的洗涤剂中洗涤的织物,以及在包含隐色化合物的洗涤剂中洗涤的织物。

[0170] b) 如果 $\Delta a^*$ 和 $\Delta b^*$ 两者的绝对值均 $< 0.25$ ,则不计算相对色调角(RHA)。如果 $\Delta a^*$ 或 $\Delta b^*$ 的绝对值 $\geq 0.25$ ,则使用下式中的一个测定RHA:

$$[0171] \quad \text{对于 } \Delta b^* \geq 0, RHA = \text{ATAN2}(\Delta a^*, \Delta b^*)$$

$$[0172] \quad \text{对于 } \Delta b^* < 0, RHA = 360 + \text{ATAN2}(\Delta a^*, \Delta b^*)$$

[0173] 可计算各时间点的相对色调角,其中在干燥后暗处或干燥后光照评估中收集数据。任何这些点可用于满足主张的需求。

#### [0174] III: 用于测定衣物洗涤护理制剂的白度指数变化的方法

[0175] 通过使用不含增白剂的重垢型液体衣物洗涤剂(1.55g/L的水性溶液)在49°C下洗涤两次,在使用前清洗棉样本(型号403)。

[0176] 基础洗涤溶液是如下制备的:将衣物洗涤护理制剂(5.23g/1.0L)溶解于去离子水中。将四个条带状棉样本一起称重并与两个10mm玻璃弹珠一起置入250mL锥形瓶中。准备总共三个此类烧瓶。

[0177] 将足以提供10.0:1.0液体:织物(w/w)比率的等分试样的该洗涤溶液置入三个

250mL锥形瓶的每一者中。对每个烧瓶投配1000gPg原液硬度溶液,以实现6gPg的最终洗涤硬度(3:1Ca:Mg)。

[0178] 将烧瓶放置在75型手动摇动器(Burrell Scientific, Inc. (Pittsburg, PA))上,并且以最大设定搅拌12分钟,之后通过抽吸去除洗涤溶液,加入与所使用洗涤溶液的量相等的一定体积的漂洗水(0gPg)。对每个烧瓶投配1000gPg原液硬度溶液以实现6gpg的最终漂洗硬度(3:1Ca:Mg),然后搅拌4分钟以上。通过抽吸去除漂洗液,并且将织物样本甩干(Mini Countertop甩干机, The Laundry Alternative Inc. (Nashua, NH))1分钟,然后放置在设定为135°F的食物脱水器中于暗处干燥2小时。

[0179] 根据以上方法I.A.和/或I.B,使用LabScan XE反射式分光光度计在干燥的样本上测量棉织物的L\*、a\*、b\*和白度指数(WI CIE)值。对由衣物洗涤护理制剂(各自具有四个样本的三个烧瓶)产生的12个样本的WI CIE值求平均值,并且使用以下公式进行计算洗涤的白度指数变化:

[0180]  $\Delta WI = WI_{CIE}(\text{洗涤后}) - WI_{CIE}(\text{洗涤前})$

[0181] IV:用于测定白度改善数(WIN<sub>x</sub>)的方法

[0182] A. 25°C下储存:

[0183] 衣物洗涤护理制剂的白度改善数(WIN<sub>x</sub>)表示当衣物洗涤护理制剂在暗处于25°C储存0天至x天时,在第0天(制剂的初始测试日期)与第x天(第二洗涤测试运行的日期)之间的标准测试中,衣物洗涤护理制剂在用于洗涤棉织物时所提供的白度改善的变化。

[0184] 根据以上方法III,将一组棉织物在第0天进行洗涤,以获得第0天的白度指数变化( $\Delta WI_{0天}$ )。将衣物洗涤护理制剂在25°C下于暗处储存放置直至第x天。根据以上方法III,将第二组棉织物在第x天进行洗涤,以获得第x天的白度指数变化( $\Delta WI_{x天}$ )。x天之后的白度改善数(WIN<sub>x</sub>)计算为:

[0185]  $WIN_x = [(\Delta WI_{x天} / \Delta WI_{0天}) - 1.0] \times 100\%$

[0186] 其中下标x是产品在运行两个测试之间所储存的天数。适于在指定条件下评估WIN的x值包括12、4、7、14、21、28、30、60、90、120、150、180、270和360天的值。如果这些值中任一者的WIN<sub>x</sub>满足不需要特定x值的任何主张的需求,则认为主张的需求已得到满足而不考虑任何其他时间点的值。

[0187] B. 50°C下储存:

[0188] 衣物洗涤护理制剂的白度改善数(WIN<sub>x</sub>)表示当衣物洗涤护理制剂在暗处于50°C储存0天至x天时,在第0天(制剂的初始测试日期)与第x天(第二洗涤测试运行的日期)之间的标准测试中,衣物洗涤护理制剂在用于洗涤棉织物时所提供的白度改善的变化。

[0189] 根据以上方法III,将一组棉织物在第0天进行洗涤,以获得第0天的白度指数变化( $\Delta WI_{0天}$ )。将衣物洗涤护理制剂在50°C下于暗处储存放置直至第x天。根据以上方法III,将第二组棉织物在第x天进行洗涤,以获得第x天的白度指数变化( $\Delta WI_{x天}$ )。x天之后的白度改善数(WIN<sub>x</sub>)计算为:

[0190]  $WIN_x = [(\Delta WI_{x天} / \Delta WI_{0天}) - 1.0] \times 100\%$

[0191] 其中下标x是产品在运行两个测试之间所储存的天数。适于在指定条件下评估WIN的x值包括12、4、7、14、21、28、30、45和60天的值。如果这些值中任一者的WIN<sub>x</sub>满足不需要特定x值的任何主张的需求,则认为主张的需求已得到满足而不考虑任何其他时间点的值。

[0192] 在  $\Delta WI_{0天}$  值结果为 0.0 的情况下, 该测试中该值测量的标准偏差的正值可提供为  $\Delta WI_{0天}$  的值, 使得能够计算 WIN (注意分母 ( $\Delta WI_{0天}$ ) 不可为零或者值未定义)。这应用于 IV.A 和 B。

[0193] 实施例 1: 测定相对于经清洁的新服装而言隐色着色剂对老化服装的白度提高的偏差。

[0194] 根据如本文所见用于条带状棉织物的方法 I.A., 采用一系列隐色着色剂 A-F (参见下文结构) 运行测试, 但有以下例外: 使用等摩尔浓度的隐色着色剂 ( $2.02 \times 10^{-6} M$ ) 运行隐色着色剂。随后如所述重新运行测试过程, 用来自消费者的老化 T 恤织物 (St. Vincent DePaul 4"  $\times$  6" T 恤样本, 重垢; 购自 J&R Coordinating Services, Cincinnati, OH, USA) 切割下来的样本替代条带状棉, 其中 T 恤的样本在洗涤前具有 39.0 至 46.0 的 WI CIE 值。根据以下公式, 对根据方法 I.A. 在组合物中洗涤的条带状棉织物和来自消费者的老化 T 恤织物这两者的白度指数变化进行计算:

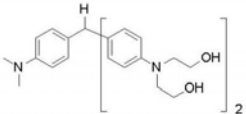
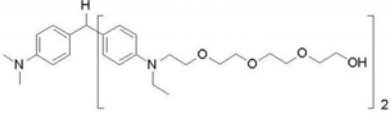
[0195]  $\Delta WI = WI_{CIE} \text{洗涤后} - WI_{CIE} \text{洗涤前}$ 。

[0196] 在每种情况下, 在暗处干燥后 48 小时测量的 WI CIE 值用于以上计算。对照 (AATCC, 无隐色着色剂) 和样品 (AATCC, 具有隐色着色剂) 的  $\Delta WI$  值用于根据以下公式计算  $\delta \Delta WI_{CIE}$  值:

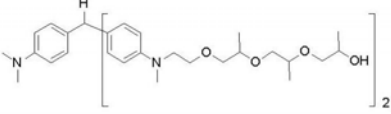
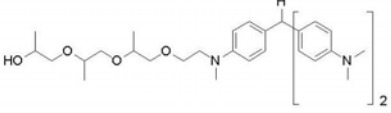
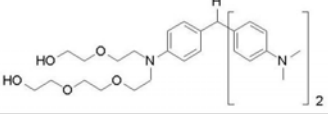
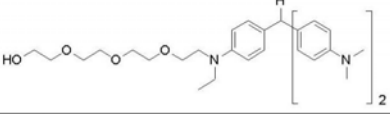
[0197]  $\delta \Delta WI_{CIE} = \Delta WI_{\text{样品}} - \Delta WI_{\text{对照}}$

[0198] 结果:

[0199]

编号	隐色着色剂 <sup>a</sup>	$\delta \Delta WI_{CIE}$		偏差 <sup>d</sup>
		条带状棉 <sup>b</sup>	重垢 <sup>c</sup>	
A		1.86	17.68	9.51
B		1.21	14.23	11.8

[0200]

C		0.33	16.36	-
D		0.01	18.34	-
E		0.66	14.87	22.5
F		0.27	15.05	-

[0201] a所示结构是代表性的。

[0202] b100%棉,型号#403,Test Fabrics,Inc.,条带状。

[0203] c100%棉白色T恤,来自消费者(详见上文)。

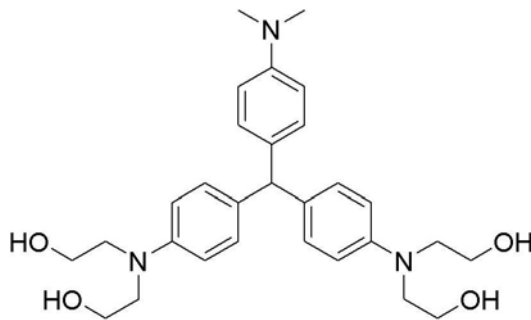
[0204] d只有CW120的 $\delta \Delta WI_{CIE(48h)} \geq 0.50$ ,计算值

[0205] 上表中的数据示出,各种各样的置换可用于隐色着色剂而不损失隐色着色剂维持老化的消费者服装相对于条带状棉而言较高增白有益效果的强偏差的能力。

[0206] 实施例2

[0207] 不具有光学增白剂的AATCC重污型液体洗涤剂被制备出具有0.01重量%和0.04重量%的隐色着色剂A。使这些样品以及不具有光学增白剂且不具有隐色着色剂A的AATCC重污型液体洗涤剂的对照样品在23°C和50°C下储存7个月。50°C下储存的样品代表相对于室温下储存的样品,由于在较高温度下储存而被人为老化的样品。在升高的温度下储存是技术人员熟知作为加速老化的技术。

[0208]



隐色着色剂 A

[0209] 根据上述方法I.A.进行洗涤,但有以下例外:(a)四个棉样本被四个多纤维物样本(MFF41,获自Testfabrics,Inc.)替代,以及(b)一个外部重复试样与四个内部重复试样一起进行。

[0210] 对由衣物洗涤护理制剂产生的四个MFF41样本的WI<sub>CIE</sub>值求平均值,并且使用以下公式进行计算洗涤的白度指数变化:

[0211]  $\Delta WI_{CIE} = WI_{CIE}(\text{洗涤后}) - WI_{CIE}(\text{洗涤前})$

[0212] 对照(AATCC,无隐色着色剂)和样品(AATCC,具有0.01重量%或0.04重量%隐色着色剂A)的 $\Delta WI_{CIE}$ 值用于根据以下公式计算 $\delta \Delta WI_{CIE}$ 值:

[0213]  $\delta \Delta WI_{CIE} = \Delta WI_{CIE(\text{样品})} - \Delta WI_{CIE(\text{对照})}$

[0214] 对于MFF41样本的棉片段,在下表中示出获自该测试的值,如干燥后48小时所测。

重量%隐色着色剂 A	$\delta \Delta WI_{CIE}$ (48 小时)	
	老化 (23°C)	老化 (50°C)
0.01	0.42	0.97
0.04	1.19	2.02

[0216] 数据指出相对于较低温度下储存的样品,被老化更久(在较高温度下加速老化)的洗涤剂提供了增大的白度指数变化。本发明的洗涤剂令人惊奇地给出,洗涤剂被储存得越久,白度指数提高就越大。

[0217] 制剂实施例

[0218] 以下是根据本公开的清洁组合物的例示性示例,而不是旨在限制性的。

[0219] 实施例1-7:重垢型液体衣物洗涤剂组合物:

[0220]	成分	1	2	3	4	5	6	7
		重量%						
	AE <sub>1.8</sub> S	6.77	5.16	1.36	1.30	-	-	-
	AE <sub>3</sub> S	-	-	-	-	0.45	-	-
	LAS	0.86	2.06	2.72	0.68	0.95	1.56	3.55
	HSAS	1.85	2.63	1.02	-	-	-	-
	AE9	6.32	9.85	10.20	7.92			
	AE8							35.45
	AE7					8.40	12.44	
	C <sub>12-14</sub> 二甲基氧化胺	0.30	0.73	0.23	0.37	-	-	-
	C <sub>12-18</sub> 脂肪酸	0.80	1.90	0.60	0.99	1.20	-	15.00
	柠檬酸	2.50	3.96	1.88	1.98	0.90	2.50	0.60
	光学增白剂 1	1.00	0.80	0.10	0.30	0.05	0.50	0.001
	光学增白剂 3	0.001	0.05	0.01	0.20	0.50	-	1.00
	甲酸钠	1.60	0.09	1.20	0.04	1.60	1.20	0.20
	DTI	0.32	0.05	-	0.60	-	0.60	0.01
	氢氧化钠	2.30	3.80	1.70	1.90	1.70	2.50	2.30
	单乙醇胺	1.40	1.49	1.00	0.70	-	-	-
	二甘醇	5.50	-	4.10	-	-	-	-
	螯合剂 1	0.15	0.15	0.11	0.07	0.50	0.11	0.80
	4-甲酰基-苯基硼酸	-	-	-	-	0.05	0.02	0.01
	四硼酸钠	1.43	1.50	1.10	0.75	-	1.07	-
[0221]	乙醇	1.54	1.77	1.15	0.89	-	3.00	7.00
	聚合物 1	0.10	-	-	-	-	-	2.00
	聚合物 2	0.30	0.33	0.23	0.17	-	-	-
	聚合物 3	-	-	-	-	-	-	0.80
	聚合物 4	0.80	0.81	0.60	0.40	1.00	1.00	-
	1,2-丙二醇	-	6.60	-	3.30	0.50	2.00	8.00
	结构剂	0.10	-	-	-	-	-	0.10
	香料	1.60	1.10	1.00	0.80	0.90	1.50	1.60
	香料胶囊包封物	0.10	0.05	0.01	0.02	0.10	0.05	0.10
	蛋白酶	0.80	0.60	0.70	0.90	0.70	0.60	1.50
	甘露聚糖酶	0.07	0.05	0.045	0.06	0.04	0.045	0.10
	淀粉酶 1	0.30	-	0.30	0.10	-	0.40	0.10
	淀粉酶 2	-	0.20	0.10	0.15	0.07	-	0.10
	木葡聚糖酶	0.20	0.10	-	-	0.05	0.05	0.20
	脂肪酶	0.40	0.20	0.30	0.10	0.20	-	-
	抛光酶	-	0.04	-	-	-	0.004	-
	核酸酶	0.05	-	-	-	-	-	0.003
	分散体 B	-	-	-	0.05	0.03	0.001	0.001
	Liquitint <sup>®</sup> V200	0.01	-	-	-	-	-	0.005
	隐色着色剂	0.05	0.035	0.01	0.02	0.004	0.002	0.004
	染料控制剂	-	0.3	-	0.03	-	0.3	0.3
	水, 染料和微量组分	余量						
[0222]	pH	8.2						

[0223] 基于总清洁和/或处理组合物重量。将酶水平报告为原料。

[0224] 实施例8至18:单位剂量组合物:

[0225] 这些示例提供了用于单位剂量衣物洗涤剂的各种配方。组合物8至12包含单个单位剂量隔室。用于包封组合物的膜是聚乙烯醇基膜。

[0226]

成分	8	9	10	11	12
	重量%				
LAS	19.09	16.76	8.59	6.56	3.44
AE3S	1.91	0.74	0.18	0.46	0.07
AE7	14.00	17.50	26.33	28.08	31.59
柠檬酸	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
C12-15 脂肪酸	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8
聚合物 3	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
螯合剂 2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
光学增白剂 1	0.20	0.25	0.01	0.01	0.50
光学增白剂 2	0.20	-	0.25	0.03	0.01
光学增白剂 3	0.18	0.09	0.30	0.01	-
DTI	0.10	-	0.20	-	-
甘油	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1
单乙醇胺	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
三异丙醇胺	-	-	2.0	-	-
三乙醇胺	-	2.0	-	-	-
异丙基苯磺酸盐	-	-	-	-	2.0
蛋白酶	0.80	0.60	0.07	1.00	1.50
甘露聚糖酶	0.07	0.05	0.05	0.10	0.01
淀粉酶 1	0.20	0.11	0.30	0.50	0.05
淀粉酶 2	0.11	0.20	0.10	-	0.50
抛光酶	0.005	0.05	-	-	-
核酸酶	0.-	0.05	-	-	0.005
分散体 B	0.010	0.05	0.005	0.005	-
环己基二甲醇	-	-	-	2.0	-
隐色着色剂	0.06	0.03	0.10	0.02	0.04
Liquitint® V200	-	-	0.01	0.05	-
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
染料控制剂	0.1	0.3	0.2	0.5	0.3
水和杂项	至 100%				
pH	7.5-8.2				

[0227] 基于总清洁和/或处理组合物重量。将酶水平报告为原料。

[0228] 在以下实施例中,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。

基础组合物 成分	13	14	15	16
	重量%			
HLAS	26.82	16.35	7.50	3.34
AE7	17.88	16.35	22.50	30.06
柠檬酸	0.5	0.7	0.6	0.5
C12-15 脂肪酸	16.4	6.0	11.0	13.0
聚合物 1	2.9	0.1	-	-
聚合物 3	1.1	5.1	2.5	4.2
阳离子纤维素聚合物	-	-	0.3	0.5
聚合物 6	-	1.5	0.3	0.2
螯合剂 2	1.1	2.0	0.6	1.5
光学增白剂 1	0.20	0.25	0.01	0.005
光学增白剂 3	0.18	0.09	0.30	0.005
DTI	0.1	-	0.05	-
甘油	5.3	5.0	5.0	4.2
单乙醇胺	10.0	8.1	8.4	7.6
聚乙二醇	-	-	2.5	3.0
亚硫酸钾	0.2	0.3	0.5	0.7
蛋白酶	0.80	0.60	0.40	0.80
淀粉酶 1	0.20	0.20	0.200	0.30
抛光酶	-	-	0.005	0.005
核酸酶	0.05	-	-	-
分散体 B	-	0.010	0.010	0.010
MgCl <sub>2</sub>	0.2	0.2	0.1	0.3
结构剂	0.2	0.1	0.2	0.2
酸性紫 50	0.04	0.03	0.05	0.03
香料/包封物	0.10	0.30	0.01	0.05
染料控制剂	0.2	0.03	0.4	-
溶剂和杂项	至 100%			
pH	7.0-8.2			

整理组合物	17			18		
	A	B	C	A	B	C
隔室						
每个隔室的体积	40mL	5mL	5mL	40mL	5mL	5mL
成分	活性材料, wt%					

香料	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Liquitint V200™	0	0.006	0	0	0.004	-
隐色着色剂		0.02		0.04	-	-
TiO <sub>2</sub>	-	-	0.1	-		0.1
亚硫酸钠	0.4	0.4	0.4	0.1	0.3	0.3
聚合物 5	-			2	-	-
氯化蓖麻油	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
基础组合物 13、14、15 或 16	加至 100%					

[0232] 基于总清洁和/或处理组合物重量,将酶水平报告为原料。

[0233] AEi.8S为C<sub>12-15</sub>烷基乙氧基(1.8)硫酸盐

[0234] AE3S为C<sub>12-15</sub>烷基乙氧基(3)硫酸盐



- [0235] AE7为C<sub>12-13</sub>醇乙氧基化物,平均乙氧基化度为7
- [0236] AE8为C<sub>12-13</sub>醇乙氧基化物,平均乙氧基化度为8
- [0237] AE9为C<sub>12-13</sub>醇乙氧基化物,平均乙氧基化度为9
- [0238] 淀粉酶1为**Stainzyme**<sup>®</sup>,15mg活性物质/g,由Novozymes供应
- [0239] 淀粉酶2为**Natalase**<sup>®</sup>,29mg活性物质/g,由Novozymes供应
- [0240] 木葡聚糖酶 为**Whitezyme**<sup>®</sup>,20mg活性物质/g,由Novozymes供应
- [0241] 螯合剂1为二亚乙基三胺五醋酸
- [0242] 螯合剂2为1-羟乙烷1,1-二磷酸
- [0243] 分散体B为糖苷水解酶,报告为1000mg活性物质/g
- [0244] DTI为聚(4-乙基吡啶-1-氧化物)(如Chromabond S-403E<sup>®</sup>)或聚(1-乙基吡咯烷酮-共-1-乙基咪唑)(如Sokalan HP56<sup>®</sup>)。
- [0245] 染料控制剂 根据本发明的染料控制剂,例如**Suparex**<sup>®</sup> 0. IN (M1)、**Nylofixan**<sup>®</sup> P (M2)、**Nylofixan**<sup>®</sup> PM (M3)、或**Nylofixan**<sup>®</sup> HF (M4)
- [0246] HSAS为中间支化的烷基硫酸盐,如US 6,020,303和US 6,060,443中公开的
- [0247] LAS为具有C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>平均脂族碳链长度的直链烷基苯磺酸盐(HLAS为酸形式)。
- [0248] 隐色着色剂 根据本发明的任何合适的隐色着色剂或它们的混合物。
- [0249] 脂肪酶为**Lipex**<sup>®</sup>,18mg活性物质/g,由Novozymes供应 **Liquitint**<sup>®</sup> V200为由Milliken提供的噻吩偶氮染料
- [0250] 甘露聚糖酶为**Mannaway**<sup>®</sup>,25mg活性物质/g,由Novozymes供应
- [0251] 核酸酶为磷酸二酯酶SEQ ID N01,报告为1000mg活性物质/g
- [0252] 光学增白剂1 为4,4'-双{[4-苯胺基-6-吗啉基-均-三嗪-2-基]-氨基}-2,2'-二苯乙烯二磺酸二钠
- [0253] 光学增白剂2 为4A'-双-(2-磺基苯乙烯基)联苯二钠(钠盐)
- [0254] 光学增白剂3 为来自3V Sigma的Optiblanc **SPL10**<sup>®</sup>
- [0255] 香料胶囊包封物为核-壳三聚氰胺甲醛香料微胶囊。
- [0256] 抛光酶为对硝基苄基酯酶,报告为1000mg活性物/g
- [0257] 聚合物1为双((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>)(CH<sub>3</sub>)-N<sup>+</sup>-C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub>-N<sup>+</sup>-(CH<sub>3</sub>)-双((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>),其中n=20至30,x=3至8,或其硫酸化或磺酸化变体
- [0258] 聚合物2为乙氧基化(E<sub>015</sub>)的四亚乙基五胺
- [0259] 聚合物3为乙氧基化的聚乙烯亚胺
- [0260] 聚合物4为乙氧基化的六亚甲基二胺
- [0261] 聚合物5为Acusol 305,由Rohm&Haas提供
- [0262] 聚合物6为接枝有乙酸乙烯酯侧链的聚乙二醇聚合物,由BASF提供。
- [0263] 蛋白酶为Purafect**Prime**<sup>®</sup>,40.6mg活性物质/g,由DuPont供应
- [0264] 结构剂为氢化蓖麻油
- [0265] 本文所公开的量纲和值不应理解为严格限于所引用的精确数值。相反,除非另外

指明,否则每个此类量纲旨在表示所述值以及围绕该值功能上等同的范围。例如,公开为“40mm”的量纲旨在表示“约40mm”。

[0266] 除非明确排除或以其它方式限制,本文中引用的每一篇文献,包括任何交叉引用或相关专利或专利申请以及本申请对其要求优先权或其有益效果的任何专利申请或专利,均据此全文以引用方式并入本文。对任何文献的引用不是对其作为与本发明的任何所公开或本文受权利要求书保护的现有技术的认可,或不是对其自身或与任何一个或多个参考文献的组合提出、建议或公开任何此类发明的认可。此外,当本发明中术语的任何含义或定义与以引用方式并入的文献中相同术语的任何含义或定义矛盾时,应当服从在本发明中赋予该术语的含义或定义。

[0267] 虽然已举例说明和描述了本发明的具体实施方案,但是对于本领域技术人员来说显而易见的是,在不脱离本发明的实质和范围的情况下可作出多个其它变化和修改。因此,本文旨在于所附权利要求中涵盖属于本发明范围内的所有此类变化和修改。