[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C11D 3/50
C11D 17/00
C11D 3/12 A61K 7/46

[12]发明专利说明书

[21]ZL 专利号 94192785.7

[45]授权公告日 2000 年 1 月 5 日

[11]授权公告号 CN 1048039C

[22]申请日 1994.5.31 [24]颁证日 1999.8.21
[21]申请号 94192785.7
[30]优先权
[32]1993.6.2 [33]US [31]08/071,124
[86]国际申请 PCT/US94/06050 1994.5.31
[87]国际公布 WO94/28107 英 1994.12.8
[85]进入国家阶段日期 1996.1.15
[73]专利权人 普罗格特－甘布尔公司
地址 美国俄亥俄州
[72]发明人 R·Y·－L·彭 J·－F·尤
G·S·卡拉瓦扎尔
S·A·格雷夫斯 W·R·米勒
[56]参考文献

EP535942	1993. 4. 7	C11D3/00
US4339356	1982. 7.13	A61K7/46

审查员 刘俊香

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 唐爱军 王景朝

权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 粒状香料释放组合物及包括该组合物的粒状洗涤剂组合物

[57]摘要

包括常规成分和香料释放体系的粒状洗涤剂组合物,其中,所述香料释放体系 包括可释放地将香料吸附在其孔隙中的 X 型或 Y 型沸石,以及包括不溶解香料的液体多元醇或二元醇和含有 3 个以上羟基部分的固体多元醇的保护基体。公 开了将所述香料沉积在织物表面上的方法。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种粒状的香料释放组合物，该组合物包括:

a)按组合物的重量计约10％至90％（重量）的固态、水不溶性的多孔载体，该多孔载体包括额定孔径至少为6埃的天然或合成沸石,所述沸石载体的孔隙中可释放地掺入一种香料而构成散发香味的沸石，其中香料的含量占散发香味的沸石重量的5－30％；和

b)按组合物的重量计约10％至90％（重量）的涂在所述散发香味的沸石上的基体，该基体包括水溶性而基本上不溶解香料的组合物，该组合物包括0%至80%（重量）的至少一种含有3个以上羟基部分的固体多元醇和20%至100%（重量）的液体二元醇或多元醇，香料基本上不溶于其中而固体多元醇基本上是可溶的。

2. 根据权利要求1的组合物，其中，散发香味的沸石包括70％至95％（重量）的沸石。

3. 根据权利要求1或2的组合物，其中，所述液体多元醇或二元醇选自甘油、乙二醇和双甘油。

4. 根据权利要求1或2的组合物，其中，所述固体多元醇选自葡萄糖、山梨糖醇、麦芽糖、葡糖胺、蔗糖、聚乙烯醇、淀粉、烷基多苷、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、其脂肪酸部分含有1至18个碳原子的多羟基脂肪酰胺及其混合物。

5. 根据权利要求1的组合物，其中，所述沸石是Zeolite X或Zeolite Y。

6. 根据权利要求1或2的组合物，其中，所述香料选自已基肉桂醛、苯甲酸苄酯、二氢月桂烯醇、丁子香酚、天芥菜精、香豆素及其混合物。

7. 根据权利要求1的组合物，其中，所述香料还包括香料固定剂。

8. 一种粒状洗涤剂组合物，该组合物包括:

a) 5%-80%（重量）的洗涤剂表面活性剂，和

b) 1%-20%（重量）权利要求1-7中任一项的香料释放组合物。

9. 根据权利要求8的洗涤剂组合物，该组合物还包括另一种喷在所述洗涤剂颗粒表面上的香料。

说 明 书

粒状香料释放组合物及包括该组合物的粒状洗涤剂组合物

发明领域

本发明涉及粒状香料释放组合物及包括该组合物的粒状洗涤剂组合物。

发明背景

大多数消费者逐渐盼望香味馥郁的洗衣产品，而且还希望洗涤后的织物带有令人愉快的香味。香料添加剂可以使洗衣组合物更能给消费者以美学上的享受，在某些情况下，香料会将令人愉快的香味传递给用其处理后的织物。然而，从洗衣水浴转移到织物上的香料量往往是有限度的。因此，长期以来生产企业已在探索洗衣用产品的有效香料释放体系，这种体系能给所述产品提供持久的、贮存稳定的香味并可将香味传递给洗涤后的织物。

含有与组合物混合或喷在组合物上的香料的洗衣组合物和其它维护织物的组合物在工业实践中是众所周知的。因为香料是由一些挥发性的化合物组合而成的，所以，香味可以连续地从添加了香料的单纯溶液和干混合物中散发出来。已开发了各种阻止或延迟香味从组合物中释放的方法，使其能长时间保持美学上令人愉快的香味。然而到目前为止，几乎没有什么方法能够在产品长期贮存后赋予织物以明显的香味。

此外，已在不断地探索各种能有效且高效率地将香料从洗衣浴

传递到织物表面上的方法和组合物。从下列公开的内容可以看出，已开发了多种涉及在整个洗涤周期中保存香料，同时能将香料释放到织物上的香料释放方法。1978年6月20日颁发给Brock等人的美国专利4 096 072讲述了在整个洗涤和干燥周期中通过脂族季铵盐将包括香料的调节剂传递给织物的方法。1983年9月6日颁发给Schnoring等人的美国专利4 402 856讲述了包含壳状材料配方、仅在某一温度下才能让香料从胶囊中扩散出来的微囊包封技术。1979年5月1日颁发给Young的美国专利4152 272讲述了将香料掺入含蜡颗粒以便在干组合物的整个贮存期间和整个洗涤过程中保存香料。在干燥机中香料无疑地能通过所述含蜡颗粒扩散到织物上。1991年11月19日颁发给Walley等人的美国专利5 066419讲述了采用水不溶性的非聚合载体材料分散香料并通过涂以水不溶性的脆性涂料将其密封在保护层中。1992年 3月 10日颁发给Trinh等人的美国专利5 094 761讲述了采用粘土保护可将香料传递给至少被部分润湿的织物的香料/环糊精配合物。

如1980年6月24日颁发给Whyte的美国专利4 209 417；1982年7月13日颁发给Whyte的美国专利4 339 356；以及1971年4月27日颁发给Gould等人的美国专利3 576 760中所述：另一种在洗涤周期中传递香味的方法包括将香料与乳化剂和水溶性聚合物组合在一起，使该混合物形成颗粒，并将其添加到洗衣用组合物中。然而，甚至在本领域的生产企业作了大量工作的情况下，仍然需求能与洗衣用组合物混合的简单、效率更高和更有效的香料释放体系，以便给已用这种洗涤用产品处理过的织物提供起始而耐久的香味。

如1981年7月15日公布的Bares等人的英国专利公报2 066 839

中所述，也可以将香料吸附在多孔载体材料例如聚合材料上。还可以先将香料吸附在粘土或沸石材料上，然后将其掺入粒状洗涤剂组合物中。通常，优选的沸石是额定孔径约为4埃单位的A型或4A型沸石。现在，人们认为，采用A型或4A型沸石时，香料仅吸附在沸石表面而真正吸附到沸石孔隙中的香料极少。将香料吸附到沸石或聚合物载体上或许比添加纯香料与洗涤剂组合物掺混有某些改进，然而，生产企业仍不断地在有关洗衣用组合物中的贮存期间不损失香味特性、传递给织物的香味浓度或香味量以及在处理后织物表面上能闻出香味的持续时间等方面探索改进。

在提供散发香味的产品中的另一个问题是与这些产品、特别是高密度粒状洗涤剂组合物有关的气味浓度问题。当洗涤剂组合物的密度和浓度增高时，由香料组分散发出的气味会变得非所希望的强烈。因此，希望有一种香料释放体系，该体系在使用过程中能明显地释放香味但其本身不会给所述产品造成过强的气味。

本发明现已发现，某些额定孔径至少约为6埃的沸石可以使香料有效地掺入其孔隙中。虽不必囿于理论，但可以认为这些沸石可提供截留香料分子的孔道或笼形结构。遗憾的是，这些散发香味的沸石在商业上供作粒状织物维护产品例如洗衣用洗涤剂的贮存稳定性不够，特别是由于吸湿而会过早地释放香料。尽管如此，现已发现可将散发香味的沸石与只有水溶性而不溶解香料的材料（例如糖类）复合而形成保护性屏障，使香料截留和保存在沸石孔隙内。这样，甚至在潮湿条件下香料亦可基本上保存在基体内，而无需昂贵的复合涂料、胶囊或树脂层。可以认为，由于香料被掺入较大的沸石孔隙中，因而在整个洗涤过程中其保持香料的性能优于香料主要

吸附在沸石表面上的其它孔径较小的沸石。因此，采用这种香料释放体系处理的织物具有较高的香味强度而且能在洗涤后长期保持香味。

本发明解决了长期以来对可在洗涤过程或洗涤后提供香味、但在组合物贮存期间减小产品气味的简单、有效、贮存稳定的香料释放体系的需要。在洗涤中脱离基体之后，当在贮存、干燥或熨烫中受到热或潮湿时，本发明还可提供出乎意料的持续释放香味的好处。

背景技术

1985年9月3日颁发给Ramachandran等人的美国专利4 539 135公开了包含载带香料的粘土或沸石材料的粒状洗衣用组合物。1987年12月15日颁发给Tai的美国专利4 713 193公开了一种包括含沸石材料的液体或油状助剂的自由流动粒状洗涤剂添加剂。1992年8月10日公布的Nishishiro的日本专利平4〔1992〕-218583公开了包含香料及沸石的控制释放材料。1981年12月8日颁发给Corey等人的美国专利4 304 675讲述了用于将制品除臭的方法和包含沸石的组合物。

发明的概述

本发明涉及粒状的香料释放组合物，该组合物包括：

a) 约10%至约90%、优选约60%至约80%（重量）固态水不溶性的多孔载体，该多孔载体包括额定孔径至少约为6埃的天然或合成沸石；

b) 一种香料，该香料可释放地掺入所述沸石载体的孔隙中而构成散发香味的沸石；和

c) 约10%至约90%、优选约20%至约40%（重量）涂在所述散发

香味的沸石上的基体，该基体包括水溶性（可洗涤除去）而基本上不溶解香料的组合物，该组合物包括约0%至约80%（重量）的至少一种含有3个以上羟基部分的固体多元醇和约20%至约100%（重量）的液体二元醇或多元醇，香料基本上不溶于其中而固体多元醇基本上是可溶的。

散发香味的沸石包括约5%至约30%、优选约5%至约20%、最优选约7%至约15%（重量）的香料和约70%至约95%、优选约80%至约95%、最优选约85%至约93%（重量）的沸石。优选的沸石的额定孔径至少约为6埃，优选至少约为7埃，且粒度不大于约120微米，最优选不大于30微米。优选的沸石是选自Zeolite X、Zeolite Y及其混合物的八面沸石型沸石。本发明中使用的香料成分的典型（但不是限制性的）实例包括选自己基肉桂醛、苯甲酸苄酯、二氢月桂烯醇、丁子香酚、天芥菜精、香豆素及其混合物。

用于基体中的优选液体二元醇和多元醇选自甘油、乙二醇和双甘油。用于基体中的优选固体多元醇选自葡萄糖、山梨糖醇、麦芽糖、葡糖胺、蔗糖、聚乙烯醇、淀粉、烷基多苷、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、在其脂肪酸部分含有约1至约18、优选1至12、最优选1至8个碳原子的多羟基脂肪酰胺、及其混合物。

香料释放颗粒优选呈聚结状，所述聚结物在水中可离解且其平均粒度约为200微米至约1000微米，优选约400微米至约600微米。聚结的颗粒可与粒度相近的洗涤剂成分混合。

本发明的香料释放组合物也可用于常规的洗涤剂组合物，特别是粒状洗涤剂组合物。洗涤剂组合物包括约1%至约20%、优选约1%至约8%（重量）的所述香料释放组合物。用于本发明提供的全配方

洗涤剂组合物的常规洗涤剂成分可以包括约1%至约99%、优选约5%至约80%的洗涤剂表面活性剂。洗涤剂组合物可以任选地包括约5%至约80%的洗涤剂助洗剂。其它任选的洗涤剂成分也可以包括在本发明提供的全配方的洗涤剂/香料组合物中。可将另一种香料喷在所述洗涤剂颗粒的表面上，从而在产品贮存时为其提供香味。

本发明的香料释放体系在高密度粒状洗涤剂组合物中特别有效。这种浓缩的粒状洗涤剂组合物的堆积密度通常至少为550克/升，优选至少约为650克/升，并可达到900克/升。

将香料沉积在织物上的方法包括将织物与含有至少约1 ppm所述香料释放组合物和任选的至少约100 ppm的常规洗涤剂成分的水溶液接触。水溶液优选含约10 ppm至约200ppm、最优选约10ppm至约80ppm香料释放组合物。本发明还包括在贮存、干燥或熨烫期间给织物提供香味的方法，该方法包括将织物与含有至少约1 ppm、优选含约10 ppm至约200ppm、最优选约10ppm至约80ppm所述香料释放组合物和任选的至少约100 ppm的常规洗涤剂成分的水溶液接触，然后，将织物在自动干燥机中干燥，采用常规的熨烫方法(优选借助蒸汽或预湿)对已悬挂晾干或在低温下机器干燥的织物加热、或将已悬挂晾干或在低温下机器干燥的织物在潮湿环境条件下（湿度约20%以上）贮存。

可以采用包括以下步骤的方法在无水体系中制备香料释放组合物：

a) 通过将多孔的、基本上脱水的(含水量低于10%，优选低于5%)Zeolite X 或Y与香料混合，从而使香料掺入沸石孔隙，形成散发香味的沸石；

b) 通过将含有3个以上羟基部分的固体多元醇与液体多元醇或二元醇例如甘油、乙二醇或双甘油混合为液体而制成基体；和

c) 将基体(b)与散发香味的沸石(a)混合直到形成自由流动的颗粒为止。

除非另有说明，本文中所有的百分数、比例和份数均以重量计。所引用的全部文献在本文中作为参考。

发明的详细描述

本发明涉及香料释放体系，该体系包括脱水的沸石，优选X 型沸石、Y 型沸石或其混合物，其中已将香料或香料和香料固定剂的混合物可释放地吸附在所述沸石的孔隙中。将散发香味的沸石在无水情况下与优选包括液体二元醇或多元醇和固体多元醇的基体混合。香料释放体系在粒状洗涤剂组合物中特别有效。

兹将组成材料叙述如下。

香料

本文中所用的术语"香料"是用来表示任一种具有令人愉快的气味、有香味的材料，所述的香料可吸附在沸石孔隙中，随后又释放到水浴和／或与其接触的织物上。所选的香料应该与用于香料释放体系的基体材料不混溶，以便限制使用前香料的损失。所述香料在室温下通常是液体。用作香料的各种化学试剂包括例如醛类、酮类和酯类的材料是人所共知的。通常，天然植物和动物油以及包括各种化学成分的复合混合物的渗出物用作香料也是众所周知的。本发明的香料成分可以比较简单或可包括所有精选来提供所需香味的天然和合成的化学成分的高度复杂的复合混合物。典型的香料可包括例如含外来材料如檀香木、灵猫香和广藿香油的木质/土质基料。

所述香料可属于轻快的花卉香料，例如玫瑰提取物、紫罗兰提取物以及紫丁香。所述香料也可以配制得到所希望有的例如酸橙、柠檬和橙的水果香味。任一种可发散令人愉快的或其它所希望的气味的化学上相容的材料均可用于本发明的香料组合物中。

本发明可释放的香料成分的实例包括：已基肉桂醛、苯甲酸苄酯、二氢月桂烯醇、丁子香酚、天芥菜精、香豆素及其混合物。

香料固定剂

香料可任选地与香料固定剂结合。本发明使用的香料固定剂材料的特征在于使其特别适宜于实施本发明的一些标准。可分散的、毒理学上可接受的、不刺激皮肤的、对香料惰性的、可降解和／或可从再生资源获得的以及相对无气味的添加剂均可使用。据信香料固定剂能减缓香料的易挥发性组分蒸发。

适宜的固定剂的实例包括选自邻苯二甲酸二乙酯、麝香及其混合物的物质。如果使用，所述香料固定剂占香料重量的约10%至约50%，优选约20%至约40%。

沸石

本文中所用的术语"沸石"指的是结晶性硅铝酸盐材料。沸石的结构式是以晶胞为基础的，最小结构单位以下式表示：

$$M_{m/n}[(AlO_2)_m(SiO_2)_y]\cdot xH_2O$$

式中，n是阳离子M的价，x是每个晶胞水分子的数目，m和y是每个晶胞四面体的总数，y/m为1-100。最优选y/m为1-5。阳离子M可以是IA族和IIA族元素，例如钠、钾、镁和钙。

通常，用于本发明的沸石材料包括水不溶性硅铝酸盐颗粒，该硅铝酸盐颗粒吸附效率高，且额定孔径至少约为6埃，该孔径大于

欲吸附在多孔材料内的香料和任选的香料固定剂分子的横轴尺寸，但在贮存时可使香料保留在沸石结构中。孔体积和孔径分布可以采用公认的逐渐增加分子直径的山梨酸盐的吸附方法和采用X-射线结晶学的方法测定。

与早先的参考文献例如上面引用的美国专利4 304 675和美国专利4 539 135 的介绍相反，人们认为使用Zeolite A 或4A对于有效地吸附香料分子而言其所具有的孔径（等于或小于4埃）太小。因此，可以认为加到A型或4A型沸石上的香料在洗涤期间会很快从沸石上弥散。所以，包括这种沸石的组合物不适用于有效地将香料转移到已用其处理的织物上。

本发明优选使用的沸石是八面沸石型沸石，包括 X 型沸石或Y型沸石，这两种沸石的额定孔径均约为8埃单位，通常约为7.4至约10埃单位。

用于实施本发明的硅铝酸盐沸石材料在市场上可买到。本发明所用的沸石在结构上可以是结晶的或非晶的，而且可以是天然的硅铝酸盐或合成得到的。生产X 和Y型沸石的方法是众所周知的并可在标准文本中查到。本发明优选采用的合成结晶硅铝酸盐材料可按牌号X型或Y型买到。

为了详细说明而决不是作为限制， 在一个优选的实施方案中，所述结晶硅铝酸盐材料是X型且选自下列材料及其混合物：

(I) $Na_{86}[AlO_2]_{86}\cdot(SiO_2)_{106}]\cdot xH_2O$,

(II) $K_{86}[AlO_2]_{86}\cdot(SiO_2)_{106}]\cdot xH_2O$,

(III) $Ca_{40}Na_6[AlO_2]_{86}\cdot(SiO_2)_{106}]\cdot xH_2O$,

(IV) $Sr_{21}Ba_{22}[AlO_2]_{86}\cdot(SiO_2)_{106}]\cdot xH_2O$,

式中x约为0至约276。式(I)和式(II)的沸石的额定孔径或开孔度为8.4埃单位。式(III)和式(IV)的沸石的额定孔径或开孔度为8.0埃单位。

在另一个优选的实施方案中，结晶硅铝酸盐材料是Y型且选自下列材料及其混合物：

(V) $Na_{56}[AlO_2]_{56} \cdot (SiO_2)_{136}] \cdot xH_2O$,

(VI) $K_{56}[AlO_2]_{56} \cdot (SiO_2)_{136}] \cdot xH_2O$

式中x约为0至约276。式(V)和式(VI)的沸石的额定孔径或开孔度为8.0埃单位。

用于本发明的沸石呈粒状，采用标准的粒度分析技术测得的平均粒度约为0.5微米至约120微米，优选约为0.5微米至约30微米。

沸石颗粒的尺寸可使其夹带在与它们接触的织物中。一旦固定在织物表面上(它们的涂料基体已在洗涤过程中洗掉)，沸石便可开始释放其香料，特别是当受到热或潮湿环境的影响时更会如此。

在沸石中加入香料

首先将X型或Y型沸石通过加热到约150-350℃进行活化/脱水至少12小时，该过程可任选在减压下(约为0.001至约20托)进行。活化后，将香料与活化的沸石缓慢并充分地混合，并任选地加热到约60℃并保持约2小时以促进沸石颗粒中的吸附平衡。然后，将香料/沸石混合物冷却至室温，成为自由流动粉末状态。

基体

用于本发明香料释放体系中的基体包括液体二元醇或多元醇，例如甘油、乙二醇或双甘油(适宜的液体二元醇和多元醇的熔点通常低于约-10℃)，并可任选但是优选包括含3个以上羟基部分的固

体多元醇，例如葡萄糖、山梨糖醇和其它糖类。固体多元醇在加热下应该可溶于液体二元醇或多元醇以形成粘性的（约4000 cPs）液状基体（即，蜂蜜的稠度）。将所述不溶解香料的基体与散发香味的沸石充分混合，从而将香料截留和"保护"在沸石中。基体在水中的溶解度能在洗涤过程中将散发香味的沸石释放到水浴中。

由液体二元醇或多元醇和固体多元醇构成的基体的优选特性包括强的氢键键合，这种键合能将基体在硅氧化物位点 (siloxide sites) 结合到沸石上并与水竞争而进入沸石；基体与香料的不相容性能使所述基体将香料分子包含在沸石笼形结构内并可在干贮存时抑制香料通过基体扩散出来；基体的亲水性能使基体材料溶于水中以使香料随后从沸石中释放；以及润湿性 (humectacy) 能使基体起限制水渗进的作用，进一步防止散发香味的沸石在贮存期间受潮。

基体材料包括约20%至约100%、优选约50%至约70%（重量）的液体二元醇或多元醇和0%至约80%、优选约30%至约50%（重量）的一种或多种固体多元醇。当然，上述比例可以根据所选择的特定固体多元醇和液体多元醇改变。香料释放体系包括约10%至约90%、优选约20%至约40%（重量）的二元醇/多元醇基体材料，剩余部分包括香料和沸石。

除了可将香料容纳/保护在沸石颗粒中的作用之外， 所述基体材料也会方便地使许多散发香味的沸石颗粒聚结成一些总粒度为200-1000微米、优选400-600微米的聚结物。这样可以减少含尘量。此外，它可以减弱较小的单个散发香味的沸石颗粒筛落到装有粒度通常为200-1000微米的粒状洗涤剂的容器底部的趋势。

以下非限制性的实施例说明香料释放组合物的典型实验室制备。

实施例 1

将约119克Zeolite13X粉末在200℃、14托下活化/脱水约24小时。将活化后的沸石(119克)添加到玻璃容器中，然后，在充分混合和振荡下缓慢地添加21克香料(可用任一种商品香料，Alba-C是典型的)得到沸石：香料=85/15的比例。将沸石/香料混合物转移到混合器(Cuisinart)中混合约20秒。然后，将混合物返回到玻璃容器中。将容器密封并振荡以使样品压实。将沸石/香料混合物在密闭容器中于60℃下加热2小时，然后冷却至室温。

在另一个玻璃容器中，将34.3克无水甘油在连续搅拌下加热至约110-120℃。将25.7克无水葡萄糖加到所述甘油中得到甘油与葡萄糖之比为42.5：57.5。继续加热和搅拌，直到形成透明、液态溶液为止。将该溶液冷却至室温。

首先将60克甘油/葡萄糖溶液添加到大的扁平结晶皿中，然后添加140克沸石/香料。将固体的沸石/香料与粘性的液态溶液充分混合，然后转移到Cuisinart混合器中搅拌约3分钟。然后，将所得的呈自由流动粉末聚结物的产品转移到容器中密封贮存。

该香料释放组合物用于具有以下洗涤剂成分的组合物中。

常规洗涤剂成分

洗涤剂表面活性剂

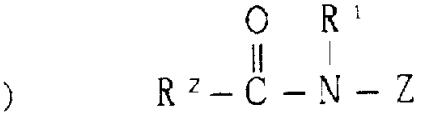
根据所用的特定表面活性剂和所希望达到的效果，以洗涤剂组合物的重量为基准，包含在本发明所用的常规洗涤剂成分中的洗涤剂表面活性剂的量可在约1%至约99%(重量)的范围内变化。洗涤剂表面活性剂优选占组合物重量的约5%至约80%。

洗涤剂表面活性剂可以是非离子的、阴离子的、两性的、两性

离子的或阳离子的。也可以使用这些表面活性剂的混合物。因此，优选的洗涤剂组合物包括阴离子洗涤剂表面活性剂或阴离子表面活性剂与本发明公开的其它表面活性剂的混合物。

本发明所用的表面活性剂的非限制性实例包括常规的 C_{11}-C_{18} 烷基苯磺酸盐和伯、仲以及无规烷基硫酸盐、C_{10}-C_{18}烷基烷氧基硫酸盐、C_{10}-C_{18}烷基多苷及其相应的硫酸化的多苷、C_{12}-C_{18} α-磺化脂肪酸酯、C_{12}-C_{18}烷基和烷基酚烷氧基化物（特别是乙氧基化物和混合的乙氧基/丙氧基化物）、 C_{12}-C_{18}甜菜碱和磺基甜菜碱（"sultaines"）、C_{10}-C_{18}氧化胺等。其它常规使用的表面活性剂列举在标准的文本中。

本发明中特别使用的一类特别的辅助非离子表面活性剂包括下式的多羟基脂肪酰胺：

(I)


式中，R^1是H、C_1-C_8烃基、2-羟乙基、2-羟丙基或其混合物，优选C_1-C_4烷基，更优选C_1或C_2烷基，最优选C_1烷基（即甲基）；R^2是C_5-C_{32}烃基部分，优选直链 C_7-C_{19} 烷基或链烯基，更优选直链C_9-C_{17}烷基或链烯基，最优选直链C_{11}-C_{19}烷基或链烯基或其混合物；Z是具有直链烃基链以及至少2（在甘油醛的情况下）或至少3个羟基（在其它还原糖的情况下）直接连接到链上的多羟基烃基部分或其烷氧基化的衍生物（优选乙氧基化或丙氧基化的）。Z优选在还原胺化反应中由还原糖衍生而来；更优选Z是糖醇基部分。适宜的还原糖包括葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、甘露糖和木糖

以及甘油醛。至于原料，可以使用高葡萄糖玉米糖浆、高果糖玉米糖浆和高麦芽糖玉米糖浆以及上面列出的单个糖。 这些玉米糖浆可以产生用于Z的糖组分混合物。应该理解这决不意味着排除其它适宜的原料。 Z 优选选自 $-CH_2-(CHOH)_n-CH_2OH$、 $-CH(CH_2OH)-(CHOH)_{n-1}-CH_2OH$、$-CH_2-(CHOH)_2(CHOR')-(CHOH)-CH_2OH$，式中，n是1-5的整数(1、5包括在内)，R'是H或环状的单或多糖及其烷氧基化衍生物。最优选其中n是4的糖醇基，特别是$-CH_2-(CHOH)_4-CH_2OH$。

在表面活性剂式(I)中，R^1可以是例如N-甲基、N-乙基、N-丙基、N-异丙基、N-丁基、N-异丁基、N-2-羟乙基或N-2-羟丙基。对高泡而言，R^1优选为甲基或羟烷基。如果需要低泡，R^1优选为C_2-C_8烷基，特别是正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、戊基、己基和2-乙基己基。

$R^2-CO-N<$可以是例如柯卡酰胺、硬脂酰胺、油酰胺、月桂酰胺、肉豆蔻酰胺、癸酰胺、棕榈酰胺、牛脂酰胺等。(需要理解的是，多羟基脂肪酰胺的单个部分既可在本发明的洗涤剂组合物中用作洗涤剂表面活性剂，又可作为用于涂敷优选的沸石的基体材料中的固体多元醇)。

洗涤剂助洗剂

本发明任选使用的其它常规洗涤剂成分包含有助于矿物硬度控制的无机和／或有机的洗涤剂助洗剂。通常，这些助洗剂占洗涤剂组合物重量的约5%至约80%。

无机洗涤剂助洗剂包括（但不限于）碱金属、铵和烷醇铵的多磷酸盐(例如三聚磷酸盐、焦磷酸盐和玻璃态聚合的偏磷酸盐)、膦酸盐、硅酸盐、碳酸盐(包括碳酸氢盐和倍半碳酸盐)、硫酸盐和硅

铝酸盐。然而，在一些地区需要非磷酸盐助洗剂。

硅酸盐助洗剂的实例是碱金属硅酸盐，特别是 $SiO_2:Na_2O$之比为1.6:1至3.2:1的那些碱金属硅酸盐和层状硅酸盐，例如 1987年5月12日颁发给H.P. Rieck的美国专利4 664 839中所述的层状硅酸钠。

碳酸盐助洗剂的实例是例如 1973年 11月 15日 公布的德国专利申请2 321 001中公开的碱土金属和碱金属碳酸盐。

用于本发明中的是硅铝酸盐助洗剂。优选的硅铝酸盐是下式所示的沸石助洗剂：

$$Na_z[(AlO_2)_z(SiO_2)_y]\cdot xH_2O$$

式中，z和y是至少6的整数，z与y的摩尔比为1.0至约0.5，x是约15至约264的整数。这类助洗剂是A型或4A型沸石，与用来载带香料的X型或Y型沸石不同。

有效的硅铝酸盐离子交换材料在市场上可以买到。这些硅铝酸盐在结构上可以是结晶的或非晶的，而且可以是天然的硅铝酸盐或合成得到的。 在1976年10月12日颁发给Krummel等人的美国专利3 985 669中公开了一种生产硅铝酸盐离子交换材料的方法。本发明优选采用的合成结晶硅铝酸盐离子交换材料可按牌号 Zeolite A、Zeolite P(B)买到。硅铝酸盐的粒径优选为约0.1-10微米。

适用于本发明的有机洗涤剂助洗剂包括（但不限于）各种多羧酸盐化合物，例如1964年4月7日颁发给Berg的美国专利3 128 287和1972年1月18日颁发给Lamberti等人的美国专利3 635 830中公开的包括氧联二琥珀酸盐的醚多羧酸盐。也可参阅1987年5月5日颁发给Bush等人的美国专利4 663 071的"TMS/TDS"助洗剂。

其它有效的洗涤剂助洗剂包括醚羟基多羧酸盐、马来酸酐与乙烯或乙烯基·甲基醚的共聚物、1,3,5-三羟基苯-2,4,6-三磺酸、和羧甲基氧基琥珀酸、多乙酸例如乙二胺四乙酸和次氮基三乙酸的各种碱金属、铵和取代的铵盐，以及多羧酸（盐）类，例如苯六酸、琥珀酸、氧联二琥珀酸、聚马来酸、苯-1,3,5-三羧酸、羧甲基氧基琥珀酸及其可溶性盐。

柠檬酸（盐）类助洗剂，如柠檬酸及其可溶性盐（特别是钠盐）也都是可以用于洗涤剂组合物的多羧酸（盐）类助洗剂，特别是与沸石和／或层状硅酸盐助洗剂配合使用。

同样适用于本发明的洗涤剂组合物的是3,3-二羧基-4-氧杂-1,6-己二酸盐和1986年1月28日颁发给Bush的美国专利4 566 984中公开的有关化合物。

在可以使用磷基助洗剂的情况下，特别是用于手洗衣操作的条状洗涤剂配方的情况下，可以使用各种碱金属磷酸盐，例如众所周知的三聚磷酸钠、焦磷酸钠和正磷酸钠。膦酸盐助洗剂例如乙烷-1-羟基-1,1-二膦酸盐和其它已知的膦酸盐（参阅例如美国专利3 159 581; 3 213 030; 3 422 021; 3 400 148和3 422 137）也可以使用。

任选的洗涤剂添加剂

作为优选的实施方案，本发明使用的常规洗涤剂成分可选自典型的洗涤剂组合物组分，例如洗涤剂表面活性剂和洗涤剂助洗剂。洗涤剂成分可任选地包括一种或多种其它的洗涤剂添加剂或其它辅助或增强清洗性能、处理待清洗的基材或改善洗涤剂组合物审美效果的材料。常用的洗涤剂组合物的洗涤剂添加剂包括Baskerville

等人在美国专利3 936 537中所述的成分。可以包含在本发明使用的洗涤剂组合物中的添加剂按其常规工艺规定的含量使用（通常为洗涤剂成分的0%至约80%，优选约0.5%至约20%），包括颜色点缀物、增泡剂、抑泡剂、防变色剂和／或防腐剂、污垢悬浮剂、去污剂、染料、填料、荧光增白剂、杀菌剂、碱度源、水溶助长剂、抗氧化剂、酶、酶稳定剂、溶剂、增溶剂、螯合剂、除粘土污垢/抗再沉积剂、聚合物分散剂、操作助剂、织物柔软组分、静电控制剂、漂白剂、漂白活化剂、漂白稳定剂等。

高密度粒状洗涤剂组合物

香料释放组合物可以用于低密度（低于550克/升）和其中颗粒的密度至少为550克/升的高密度粒状洗涤剂组合物。这类高密度洗涤剂组合物通常包括约30%至约90%的洗涤剂表面活性剂。

低密度组合物可以采用标准的喷雾干燥法制备。可以利用不同的方法和装置来制备高密度粒状洗涤剂组合物。在本领域中，工业上通行的做法是采用喷雾干燥等来生产密度通常低于约500克/升的粒状洗涤剂组合物。因此，如果采用喷雾干燥作为整个生产过程的一部分，所得到的喷雾干燥的洗涤剂颗粒必须采用下文中所述的方法和装置进一步增加密度。按另一种选择方案，配方设计师可以取消喷雾干燥而采用市场上可买到的混合、增加密度和造粒装置。下面是对这种适用于本发明的装置的非限制性说明。

本发明可以采用高速混合器/加密器。例如，市场上销售的商标为 "Lodige CB30" Recycler 的装置包括一个固定的混合圆筒，圆筒中有一根上面装配了混合/切割刀的中心旋转轴。其它类似的装置包括市场上销售的商标为"Shugi Granulator"以及 "Drais K-

TTP 80"的装置。诸如市场上销售的商标为"Lodige KM600 Mixer"的装置等可以用来作进一步加密。

在一种生产方法中，先制备组合物，然后将其通过顺序操作的两台混合器和加密器进行加密。这样，所需的组合物成分可以被混合，然后，将其通过Lodige 混合器，停留时间为0.1-1.0分钟，再通过另一台Lodige 混合器，停留时间为1-5分钟。

在另一种方法中，将包括所需配方成分的含水浆体喷进粒状表面活性剂的流化床。所得的颗粒可以进一步通过上述的Lodige 装置加密。将香料释放颗粒与洗涤剂组合物在Lodige装置中混合。

本发明颗粒的最终密度可以采用各种简单的方法测定，这些方法通常包括将一定量的粒状洗涤剂分放到已知体积的容器中，测定洗涤剂的重量并按克/升记录密度。

在低或高密度的粒状洗涤剂"基料"组合物制备后，就可采用适宜的干混合操作将本发明的聚结的香料释放体系添加到该组合物中。

将香料沉积在织物表面上

洗涤织物和将香料沉积于其上的方法包括将所述织物与洗涤水溶液接触，该水溶液包括至少约100 ppm的上述常规洗涤剂成分，以及至少约1 ppm 上文中公开的香料释放体系。优选所述水溶液包括约500 ppm 至约20,000 ppm 的常规洗涤剂成分以及约10 ppm至约200 ppm 的香料释放体系。

香料释放体系可在所有的环境下起作用，然而特别适用于在贮存、干燥和熨烫过程中对织物供给香味。操作方法包括将织物与含有至少约100 ppm的常规洗涤剂成分和至少约1 ppm的香料释放组合物的水溶液接触，使散发香味的沸石颗粒夹带在织物上，将悬挂晾

干的织物在湿度至少为20%的环境条件下贮存，在常规自动干燥机中干燥织物，或采用常规的熨烫方法（优选借助蒸汽或预湿）将已悬挂晾干或在低温下（低于约50℃）机器干燥的织物加热。

以下的非限制性实施例说明本发明的参数和所用的组合物。除非另有说明，所有的百分数、份数和比例均以重量计。

实施例 II

制备包括下列成分的粒状洗涤剂组合物。

组分	重量 %
C_{12}直链烷基苯磺酸盐	22
磷酸盐（以三聚磷酸钠的形式）	30
碳酸钠	14
硅酸钠	3
过碳酸钠	5
乙二胺二琥珀酸盐螯合剂 (EDDS)	0.4
硫酸钠	5.5
香料释放体系（实施例 I）	3.0
壬酰氧基苯磺酸盐	5
次要组分，填料*和水	补加至100%

*可选自合适的材料，例如$CaCO_3$、滑石、粘土、硅酸盐等。

在搅和机中制备洗涤剂组合物的热和碱稳定的组分的水溶液混合物，然后喷雾干燥。将包括香料释放体系的其它成分掺入以使最终组合物含有附表中所示含量的成分。

将洗涤剂颗粒和5磅（2.3千克）预先洗涤过的织物一起装入自动洗衣机中，以使装有17加仑（65升）水的洗衣机中的洗涤剂浓度达到

100C ppm。用该组合物洗涤然后干燥的织物具有显著的香味。在60-70℃将织物干燥40分钟后大约6天时香味强度仍保持不变。

实施例 III

制备包括下列成分的粒状洗涤剂组合物。

组分	重量 %
阴离子型烷基硫酸盐	7
非离子表面活性剂	5
Zeolite A(0.1-10微米)	10
柠檬酸三钠	2
SKS-6硅酸盐助洗剂	10
丙烯酸盐马来酸盐聚合物	4
碳酸钠	5
乙二胺二琥珀酸盐螯合剂 (EDDS)	0.4
香料释放体系（实施例 I）	4.0
抑泡剂	2
酶*	1.5
去污剂	0.2
次要组分，填料**和水	补加至100%

* 蛋白酶：脂酶：纤维素酶=1:1:1的混合物。

**可选自合适的材料，例如$CaCO_3$、滑石、粘土、硅酸盐等。

在搅和机中制备洗涤剂组合物的热和碱稳定的组分的水溶液混合物，然后喷雾干燥。将包括香料释放体系的其它成分掺入以使最终组合物含有附表中所示含量的成分。

通过配料衡添加洗涤剂颗粒并将5磅(2.3千克)预先洗涤过的织

物装入自动洗衣机中。所用的洗涤剂组合物的实际重量应能在装有17升水的洗衣机中提供8,000 ppm浓度。用该组合物洗涤然后悬挂晾干的织物在熨烫或贮存后具有显著的香味。

实施例 IV

包括下列成分的洗衣条。

组分	重量 %
C_{12}直链烷基苯磺酸盐	30
磷酸盐（以三聚磷酸钠的形式）	7
碳酸钠	25
焦磷酸钠	7
椰子单乙醇酰胺	2
Zeolite A(0.1-10微米)	5
羧甲基纤维素	0.2
乙二胺二琥珀酸盐螯合剂 (EDDS)	0.4
聚丙烯酸盐（分子量 1400）	0.2
三酰氧基苯磺酸盐	5
过碳酸钠*	5
增白剂	0.2
香料释放体系（实施例 I）	3.0
蛋白酶	0.3
$CaSO_4$	1
$MgSO_4$	1
水	4
填料**	补加至100%

*平均粒度为400-1200微米。

**可选自合适的材料，例如$CaCO_3$、滑石、粘土、硅酸盐等。

用本技术领域中常用的常规肥皂或洗涤剂条加工设备挤压制备洗涤剂洗衣条。按实施例II中所用的试验方法进行测试。用该组合物洗涤然后悬挂晾干的织物在熨烫或贮存后具有显著的香味。

实施例 V

包括下列成分的高密度粒状洗涤剂。

组分	重量 %
C_{12-14}直链烷基苯磺酸盐	15
柠檬酸钠	5
碳酸钠	20
Zeolite A(0.1-10微米)	26
增白剂	0.1
香料释放体系（实施例 I）	3.0
洗涤剂酶（1:1 LIPOLASE/ESPERASE）	1.0
硫酸钠	15
水和填料*	补加至100%

*可选自合适的材料，例如$CaCO_3$、滑石、粘土、硅酸盐等。

在搅和机中制备洗涤剂组合物的热和碱稳定的组分的水溶液混合物，然后喷雾干燥。将所得的颗粒通过Lodige CB 混合器直到得到650克/升的密度为止。将包括香料释放体系的其它成分掺入以使最终组合物含有附表中所示含量的成分。

按实施例II中所用的试验方法进行测试。用该组合物洗涤后的织物在自动干燥机中于60-70℃下干燥约40分钟后具有显著的香味。