

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C07C213/06

C11D 1/62

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97182299.9

[43]公开日 2000年7月12日

[11]公开号 CN 1259934A

[22]申请日 1997.5.19 [21]申请号 97182299.9

[86]国际申请 PCT/US97/09130 1997.5.19

[87]国际公布 WO98/52907 英 1998.11.26

[85]进入国家阶段日期 2000.1.14

[71]申请人 普罗格特-甘布尔公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 H·J·M·德梅耶雷 R·O·克伊斯

H·J·科勒 J·德波尔特雷

E·H·瓦尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德 杨丽琴

权利要求书 3 页 说明书 34 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 季铵化脂肪酸三乙醇胺酯盐和它们作为织物柔软剂的用途

[57]摘要

本发明涉及式(1)的酸值不超过 6.5 的可生物降解的柔软剂化合物:  $[(R)_{4-m} - N^{(+)} - [(CH_2)_n - Y - R^1]_m]X^{(-)}$ , 还提供了一种制备所述化合物的方法。柔软剂可加入柔软剂组合物中以形成固体和液体组合物, 包括液体分散体和透明组合物。

ISSN 1008-4274

# 权 利 要 求 书

1. 一种含有季铵盐的可生物降解的织物柔软剂化合物, 季铵化铵盐是如下组分之间缩合作用的季铵化产物:

- 5 a)-饱和或不饱和、直链或支链脂肪酸或所述酸的衍生物的馏分, 所述脂肪酸或衍生物各自具有一个原子数为 5-21 的烃链, 和  
b)-三乙醇胺,

其特征在于所述缩合产物具有低于 6.5 的酸值, 所述酸值通过用标准 KOH 溶液参照酚酞指示剂滴定缩合产物测定。

2. 根据权利要求 1 的可生物降解的织物柔软剂化合物, 其中脂肪酸馏分含有顺式和反式异构体, 顺式/反式比率为 1:1-50:1, 优选 3:1-50:1, 更优选 4:1-20:1。

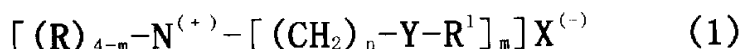
3. 根据权利要求 1 或 2 之一的可生物降解的织物柔软剂化合物, 其中脂肪酸/三乙醇胺摩尔比为 1:1-2.5:1。

4. 根据权利要求 1-3 中任何之一项的可生物降解的织物柔软剂  
15 化合物, 其中脂肪酸/三乙醇胺摩尔比为 1.4:1-1.8:1, 优选 1.5:1。

5. 根据权利要求 1-3 中任何之一项的可生物降解的织物柔软剂化合物, 其中脂肪酸/三乙醇胺摩尔比为 1.8:1-2.2:1, 优选 2.0:1。

6. 根据权利要求 1-5 中任何之一项的可生物降解的织物柔软剂化合物, 其中所述化合物具有小于 5, 优选小于 3 的酸值。

20 7. 根据权利要求 1-6 中任何之一项的可生物降解的织物柔软剂化合物, 其中所述化合物具有下式:



其中每个 R 取代基是 H 或短链 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或羟基烷基, 每个 m 是 2 或 3; 每个 n 是 1-4; 每个 Y 是 -O-(O)C-, -(R)N-(O)C-, -C(O)-N(R)-或 -C(O)-O-; 当 Y 是 -O-(O)C-或 -(R)N-(O)C-时, 每个 R<sup>1</sup> 中的碳原子的总和加一是 C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, 但不多于一个 R<sup>1</sup> 或 YR<sup>1</sup> 总和小于 12, 以及其它的 R<sup>1</sup> 或 YR<sup>1</sup> 总和为至少 16, 每个 R<sup>1</sup> 含有任选地被取代的长链 C<sub>5</sub>-C<sub>21</sub> 支链烷基或不饱和烷基, 支链烷基与不饱和烷基的比率为 5:95-95:5, 对于不饱和烷基, 该 R<sup>1</sup> 基团的母体脂肪酸的碘值为 20-140, 其中抗衡  
30 离子 X<sup>-</sup> 是与柔软剂相容的阴离子。

8. 根据权利要求 7 的可生物降解的织物柔软剂化合物, 其中柔软剂化合物含有至多 20% 的单长链柔软剂, 其中一个 YR<sup>1</sup> 基团是 -OH,



组合物的含水介质中接触织物的步骤。

19. 根据权利要求 18 的方法，其中在柔软剂化合物中脂肪酸馏分/叔胺摩尔比率为 1.5:1-小于 1.8:1，优选 1.5:1，含水介质含有摩尔比率为至少 1:10 的阴离子表面活性剂与所述本发明柔软剂化合物。

5 20. 根据权利要求 18 的方法，其中在柔软剂化合物中脂肪酸馏分/叔胺摩尔比率为 1.8:1-2:1，优选 2:1，含水介质含有摩尔比率小于 1:10 的阴离子表面活性剂与所述本发明柔软剂化合物。

10 21. 一种预混合物组合物，其含有权利要求 1-8 中任何之一项的织物柔软剂化合物和有效量的组分，其选自主要溶剂、低分子量水溶性溶剂、水溶性钙盐、水溶性镁盐、香料和它们的混合物。

22. 一种固体织物柔软剂组合物，其含有有效量的权利要求 1-8 中任何之一项的织物柔软剂活性物质。

15 23. 一种制备织物柔软剂组合物的方法，其包括将权利要求 21 的预混合物加入水中，调节 pH 至 1.5-5，加入有效量的用于改善组合物的粘度和/透明度的水溶性钙和/或镁盐。

24. 一种制备柔软剂化合物的方法，该方法包括步骤：

20 a)-使含有式  $R^1COOH$  的脂肪酸的脂肪酸馏分与三乙醇胺反应一段时间，其中  $R^1$  是选择性地被取代的长链  $C_5-C_{21}$  支链烷基或不饱和烷基，其中脂肪酸馏分与三乙醇胺的摩尔比为 1:1-2.5:1，反应的时间使得得到的化合物的缩合产物具有小于 6.5 的酸值，该酸值用标准 KOH 溶液参照酚酞指示剂滴定缩合产物测定，和

b)-使如此得到的缩合产物与烷基化剂在有溶剂或无溶剂下反应。

25 25. 根据权利要求 24 的方法，其中烷基化剂选自烷基卤化物、硫酸酯、磷酸酯和碳酸酯，优选烷基卤化物，更优选硫酸二甲酯。

# 说明书

## 季铵化脂肪酸三乙醇胺酯盐和它们作为织物柔软剂的用途

### 发明的技术领域

5 本发明涉及用于织物柔软的织物柔软化合物及其组合物。本发明尤其涉及适用于配制在织物洗涤操作的漂洗周期中使用的用以提供杰出织物柔软/抗静电效果的织物柔软组合物的织物柔软化合物和/或组合物，组合物的特征在于例如减少的织物污渍、杰出的水分散能力、再润湿能力和/或在亚正常温度，即低于正常室温，如 25℃ 的温  
10 度下储存和粘度稳定性。本发明组合物优选是液体柔软组合物，更优选是半透明或透明液体柔软组合物。

### 发明背景

透明柔软组合物在现有技术中是已知的，例如 EP-A-0404471 公开了含有按重量计至少 20% 柔软剂和按重量计至少 5% 短链有机酸的透明柔软组合物。  
15

然而，配制透明的柔软组合物不是柔软组合物所需的唯一条件。事实上，期望该组合物给所处理的织物提供有效的柔软性能。在这方面，EP-A-0550361 公开了具有脂肪酸馏分与叔胺的特殊摩尔比的柔软化合物，它提供有效的柔软性能而不损害含有所述化合物的组合物的流动性和稳定性。  
20

目前本发明的目的是提供柔软化合物，它提供了有效的柔软性能。

本发明的另一目的是提供含有所述化合物的组合物，它是透明的但仍不损害组合物的流动性和稳定性。

25 现在通过缩合脂肪酸和三乙醇胺制得柔软化合物而出乎意料地满足了这些目的，其中缩合过程进行一定时间使得缩合产物具有低于 6.5 的酸值 (AV)，缩合产物随后被季铵化。

化合物的 AV 通过下文所述的试验方法，在季铵化步骤前对缩合产物测定。

30 为了最佳的柔软效果，优选反应物以脂肪酸馏分与三乙醇胺为 1:1-2.5:1 的摩尔比存在。

在使用本发明的化合物时，发现本发明化合物的较低酸值导致较



的柔软性能越好。

根据 ISO # 53402, 酸值通过用标准 KOH 溶液滴定缩合产物参照酚酞指示剂测定。AV 用 mg KOH/g 表示。

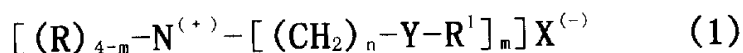
5 为了最佳的柔软效果, 优选反应物以脂肪酸馏分与三乙醇胺为 1:1-2.5:1 的摩尔比存在。

我们还发现洗涤剂携带洗衣条件, 更具体地说在使用柔软组合物的溶液中阴离子表面活性剂的存在还影响最佳柔软性能。事实上, 通常由洗涤剂携带的阴离子表面活性剂将与柔软剂化合物相互作用, 从而降低其性能。因此, 根据使用条件, 脂肪酸/三乙醇胺摩尔比可能是重要的。因此, 当洗涤周期和含有柔软化合物的漂洗周期之间没有漂洗时, 大量的阴离子表面活性剂将带入含有柔软化合物的漂洗周期。在这种情况下, 我们发现脂肪酸馏分/三乙醇胺的摩尔比为 1.4:1-1.8:1 是优选的。大量的阴离子表面活性剂是指在漂洗周期中阴离子存在的含量使得阴离子表面活性剂/本发明的阳离子柔软剂化合物的摩尔比为至少 1/10。

15 因此, 根据本发明的另一方面, 其提供了处理织物的方法, 其包括在含有本发明的柔软剂化合物或其柔软组合物的含水介质中接触织物的步骤, 其中在柔软剂化合物中脂肪酸/三乙醇胺的摩尔比为 1.4:1-1.8:1, 优选 1.5:1, 含水介质含有至少 1:10 的阴离子表面活性剂与所述本发明的柔软剂化合物的摩尔比。

20 另一方面, 当在洗涤和随后的漂洗周期之间进行中间漂洗周期时, 带入了较少的阴离子表面活性剂, 即阴离子表面活性剂与本发明的阳离子化合物的摩尔比小于 1:10。因此, 我们发现随后脂肪酸/三乙醇胺的摩尔比为 1.8:1-2.2:1 是优选的。因此, 在本发明的另一方面, 其提供了处理织物的方法, 其包括在含有本发明的柔软剂化合物或其柔软组合物的含水介质中接触织物的步骤, 其中在柔软剂化合物中脂肪酸/三乙醇胺的摩尔比为 1.8:1-2:1, 优选 2.0:1, 含水介质含有小于 1:10 的阴离子表面活性剂与所述本发明的柔软剂化合物的摩尔比。

30 本发明优选的化合物包括下式的化合物:



其中每个 R 取代基是 H 或短链 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或羟基烷基, 优选 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>



烷基或羟基烷基，例如甲基（最优选）、乙基、丙基、羟基乙基等、苄基或它们的混合物；

每个 m 是 1-2.5；

每个 n 是 1-4，优选 2；

- 5 每个 Y 是  $-O-(O)C-$ 、 $-(R)N-(O)C-$ 、 $-C(O)-N(R)-$  或  $-C(O)-O-$ ，  
优选  $-O-(O)C-$ ；当 Y 是  $-O-(O)C-$  或  $-(R)N-(O)C-$ （“ $YR^1$  之和”）时，  
每个  $R^1$  中的碳原子的总和加一是  $C_6-C_{22}$ ，优选  $C_{12-22}$ ，更优选  $C_{14}-C_{20}$ （下  
文中  $R^1$  和  $YR^1$  可互换地使用以表示疏水链， $R^1$  链长对脂肪醇通常是偶  
数，对于脂肪酸是奇数），但不超过一个  $R^1$  或  $YR^1$  总和小于 12，其它  
10 的  $R^1$  或  $YR^1$  总和为至少 16，每个  $R^1$  含有长链  $C_5-C_{21}$ （或  $C_6-C_{22}$ ），支链  
烷基或不饱和烷基，优选  $C_{10}-C_{20}$ （或  $C_9-C_{19}$ ）支链烷基或不饱和烷基，  
最优选  $C_{12}-C_{18}$ （或  $C_{11}-C_{17}$ ）支链烷基或不饱和烷基，其选择性地被取代。

对于不饱和烷基，该  $R^1$  基团的母体脂肪酸的碘值为 0-140，在用于透明柔软组合物时，该  $R^1$  基团的母体脂肪酸的碘值更优选为 50-130；而当用于分散体时，该  $R^1$  基团的母体脂肪酸的碘值优选是 0-70（用于本文中，“支链烷基”包括含有疏水取代基的那些基团，即使它们是通过非碳-碳键，例如通过氧，作为烷氧基取代基连接于主链，“母体”脂肪酸或“相应”脂肪酸的碘值用于定义  $R^1$  基团的不饱和程度，它与在含有相同  $R^1$  基团的脂肪酸中存在的不饱和程度相同。当单个  $R^1$  基团同时是支链和不饱和时，它处理成支链）；和其中抗衡离子  $X^{(-)}$  可以是任何柔软剂相容的阴离子，优选氯离子、溴离子、甲基硫酸根、乙基硫酸根、硫酸根和/或硝酸根，更优选甲基硫酸根。

同样适合用作本发明的柔软剂化合物的是由所代表的所有不同支链和不饱和脂肪酸的混合物（总脂肪酸混合物）作为单一化合物制备的物质，而不是由单独的最终柔软剂化合物的混合物得到，它由总脂肪酸混合物的不同部分制备。

优选至少相当大百分数的脂肪酰基是不饱和的，例如 25%-70%，优选 50%-65%。可以使用多不饱和脂肪酸基团。含有多不饱和脂肪酰基（TPU）的活性物质总含量是 3%-30%，优选 5%-25%，更优选 10%-18%。可以同时使用顺式和反式异构体，顺式/反式比率优选是 1:1-50:1，最小为 1:1，优选至少 3:1，更优选 4:1-20:1。（用于



本文的含有一定 R<sup>1</sup> 基团的“柔软剂活性物质百分数”与同样的 R<sup>1</sup> 基团与用于形成所有柔软剂活性物质的总 R<sup>1</sup> 基团的百分数相同)。

与常规饱和支链织物柔软剂化合物相比，混合的支链和不饱和物质更易于配制，它们可有利地用于形成透明或半透明的组合物。

## 5 II-制备所述化合物的方法

本发明的另一基本特征是制备柔软剂化合物，尤其是本发明的柔软剂化合物的方法，该方法包括步骤：

10 a)-使含有式 R<sup>1</sup>COOH(其中 R<sup>1</sup> 是选择性地取代的长链 C<sub>5</sub>-C<sub>21</sub> 支链烷基或不饱和烷基)的脂肪酸的脂肪酸馏分与至少一种三乙醇胺反应一定时间，使得得到的化合物的缩合产物具有小于 6.5 的酸值，该酸值根据 ISO # 53402 用标准 KOH 溶液参照酚酞指示剂滴定缩合产物测定，和

b)-使得到的缩合产物与烷基化剂在溶剂存在或不存在溶剂下反应。

15 脂肪酸馏分是指含有脂肪酸、脂肪酸酯或它们的混合物的混合物。该混合物可以是工业上得到的或通过甘油三酸酯源的反应提供。反应是指如下方法：

(a)在氢化条件下氢化含有如下式(1)化合物混合物的甘油三酸酯产物：



其中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 是酰基，其至少 1% 含有 16 个碳原子，至少 70% 含有 18 个碳原子，其条件是含有 18 个碳原子的所述酰基主要包括单不饱和酰基和少量饱和、二不饱和和三不饱和酰基，在氢化条件下含有 18 个碳原子的二不饱和和三不饱和酰基氢化，条件是形成含有 18 个  
25 碳原子的饱和酰基达到最少；

(b)水解步骤(a)的氢化产物以形成甘油和基于所述酰基的脂肪酸混合物。

甘油三酸酯源优选由植物油和/或部分氢化植物油得到，例如低芥酸菜子油、红花油、花生油、向日葵油、玉米油、大豆油、妥尔油、  
30 米糠油等和这些油的混合物。一种可用于本发明的高度优选的甘油三酸酯源是低芥酸菜子油。低芥酸菜子油是具有合适链长分布和各自酰基的不饱和程度的甘油三酸酯混合物。出于若干原因，在本发明的方

法中低芥酸菜子油是尤其合乎需要的起始产物。尤其是，它的各自酰基的链长的天然分布具有明显高的含有 18 个碳原子的酰基的比例，从而避免了当使用其它工业  $C_{18}$  脂肪酸源作为原料而导致的附加费用。

5 如果需要，甘油三酸酯起始产物可氢化以转化二不饱和和三不饱和酰基，尤其是含有 18 个碳原子的酰基为它们的单不饱和对应物。通常需要的是，单不饱和酰基的氢化被降至最小，甚至完全避免。饱和酰基通常可由饱和来源得到并与不饱和酰基混合。在某些有用的酰基混合物中，不超过 10% 的不饱和  $C_{18}$  酰基被氢化为它们的饱和对应物。对于某些产物，二不饱和和三不饱和  $C_{18}$  酰基的氢化优选被最大化，与最少形成饱和  $C_{18}$  基团相一致。例如三不饱和酰基可被完全氢化，而不达到二不饱和酰基的完全氢化。

15 最大化单不饱和酰基的甘油三酸酯起始产物的氢化可容易地通过保持氢化反应条件的合适平衡达到。在甘油三酸酯的氢化中方法变量和改变这些变量的效果通常与现有技术中技术人员已知的相当类似。通常甘油三酸酯起始产物的氢化可以在  $170^{\circ}\text{C}$ - $205^{\circ}\text{C}$  的温度范围(广义说明)内进行，更优选在  $185^{\circ}\text{C}$ - $195^{\circ}\text{C}$  的稍窄范围内进行。其它重要的方法变量是氢化反应器中的氢气压力。通常该压力应保持在 2psig-20psig 的范围(广义说明)，更优选 5psig-15psig。

20 在这些参数范围内，氢化过程可具体考虑这些参数的效果进行。在反应器中较低的氢气压力允许较大的反应控制程度，尤其是对于选择性。“选择性”是指二不饱和和三不饱和酰基的氢化而没有单不饱和酰基的过量氢化。另一方面，较高的氢气压力得到较差的选择性，在某些情况下选择性可能是需要的。

25 较高的氢化温度伴随较快的氢化速率和较大的氢化选择性。相反，较低的氢化温度伴随较小的选择性(即增加的单不饱和基团的氢化)，和通常尤其较慢的氢化速率。

30 这些考虑还与立体化学的考虑平衡。更具体地说，在酰基中存在不饱和会导致氢化时在酰基中形成不同的立体异构体。不饱和脂肪酰基的两种可能的立体异构构型已知称为“顺式”和“反式”。存在顺式是优选的，因为它伴随着最终产物的较低熔点，因而有较大的流动性和较好的透明组合物的低温相稳定性。于是，低芥酸菜子油是尤其

5 优选的甘油三酸酯起始产物的另一原因是作为天然产生的物质，在甘油三酸酯中存在的酰基仅显示顺式。在氢化过程中，较高的氢化压力也伴随着降低了酰基进行由顺式向反式的构型改变的趋势。出于某些原因是有利的较高的氢化温度还伴随着较高的顺式不饱和向反式的转化率。显示令人满意性质的产物可通过合适控制氢化条件得到，以同时获得选择性和产物的立体化学构型的控制。

10 氢化在合适的氢化催化剂存在下进行。合适的催化剂是已知的和工业上可得到的。它们通常含有镍、钨、钨或铂，通常载于合适的催化剂载体上。合适的催化剂是镍基催化剂，由 Engelhard 以商品名“N-545”®出售。

15 在一种变化中，氢化过程进行至终点，此时，在甘油三酸酯产物中二不饱和和三不饱和的氢化达到最大，而饱和酰基的形成最少。趋向终点的氢化反应过程可容易地通过定期测量反应物的碘值监测。随着氢化的进行，碘值下降。例如，当碘值达到 95 时氢化反应可中止。

15 氢化反应的其它要求是已知的，例如反应器的类型、保持所需温度的冷却装置、有效提供甘油三酸酯和氢气和催化剂充分接触的搅拌装置等。

20 含有所需酰基的甘油三酸酯通过水解或酯交换得到所需脂肪酰基，例如相应的脂肪酸和/或脂肪酸酯。即，在甘油三酸酯中的三个酯键断裂，酰基的氢化混合物转化为具有与酰基中相同的链长分布和具有由氢化反应提供的饱和和不饱和分布的脂肪酸和/或酯的混合物。

25 水解可以用现有技术中用于将甘油三酸酯水解成它的脂肪酸成分的已知的合适条件进行。通常甘油三酸酯在反应器中与高温蒸汽反应，在反应器中由甘油中分离出脂肪酸，随后冷凝蒸汽以形成甘油水溶液和除去该溶液。甘油三酸酯的酯交换可在本领域中已知的用于将甘油三酸酯酯交换成它们的脂肪酸酯组分的任何合适条件下进行。

30 一旦根据本发明方法的步骤 a) 得到脂肪酸馏分，它与三乙醇胺反应(或也可称为酯化)一定时间，使得得到的化合物缩合产物具有小于 6.5 的酸值(AV)，酸值根据 ISO # 53402 用标准 KOH 溶液参照酚酞指示剂滴定缩合产物测定。

为了最佳的柔软效果，优选反应物以脂肪酸与三乙醇胺为 1:1-

2.5:1 的摩尔比存在。当使用的含水介质含有摩尔比至少 1:10 的阴离子表面活性剂与所述本发明的柔软剂化合物时，反应物更优选以脂肪酸馏分与三乙醇胺的摩尔比为 1.4:1-小于 1.8:1, 优选 1.5:1 存在。

5        另一方面，当使用的含水介质含有摩尔比小于 1:10 的阴离子表面活性剂与本发明的所述柔软剂化合物时，反应物优选以脂肪酸馏分与三乙醇胺的摩尔比为 1.8:1-2.2:1, 优选 2.0:1 存在。

10        酯化过程可在提供酸性催化剂和提供缩合产生的副产物水的排出的常规酯化条件下进行。优选可在酯化反应混合物中加入少量，通常至多反应物(即酸和胺)的 1.0wt% 的次磷酸(HPPA)。HPPA 被认为催化反应和保持，或甚至改善反应中得到的产物的颜色。事实上，颜色控制对于透明柔软组合物的出现是关键的。优选酯化允许进行完全使得所有存在的胺与脂肪酸馏分酯化。以不同的时间间隔测量酯化反应产物的 AV，缩合反应(还称为酯化反应)不停止，直至达到所需的  
15 AV。该 AV 的测定根据上文定义的 ISO 进行。

      在缩合产物的所需酸值达到后，根据本发明方法的步骤 b)，它在存在或不存在溶剂下与烷基化剂反应。

20        烷基化过程(也称为季铵化步骤)以本领域实践中类似的条件和反应物进行。季铵化试剂具有式 QA，其中 Q 优选是甲基、苄基或乙基，A 是惰性单价阴离子。

      烷基化剂优选选自烷基卤化物、硫酸酯、磷酸酯和碳酸酯，更优选烷基卤化物和硫酸酯。合适的用作本发明烷基化剂的烷基卤化物化合物选自甲基氯、苄基氯。

25        合适的用作本发明烷基化剂的烷基硫酸酯化合物是选自硫酸二甲酯和硫酸二乙酯的多烷基硫酸酯。更优选的烷基化剂是硫酸二甲酯。

      烷基化步骤产生本发明的季铵化酯。

30        当本发明的柔软剂化合物配制成透明或半透明组合物时，为了最终组合物的最佳透明度，最优选使季铵化反应尽可能地进行完全。当在组合物中存在高含量香料时，例如按组合物重量计超过 1.5%，和通常按重量计 2.5% 时这是最合乎需要的。这种完全反应可通过较长反应时间、控制温度和压力和反应中使用过量烷基化剂完成。同样

最优选在反应完成时除去未反应的烷基化剂，以避免臭味和潜在的安全问题(例如甲基氯可通过真空汽提除去)。

### C-织物柔软组合物

5 本发明的化合物优选加入织物柔软组合物中。典型的加入量是按组合物重量计 1%-80%，优选 5%-75%，更优选 15%-70%，最优选 19%-65%。当然，上述定义的化合物的混合物可用于本发明中。本发明的柔软组合物可以是不同形式，例如下文中定义的液体或固体形式。

10 当配制为液体织物柔软组合物时，组合物可以是分散体，例如含水分散体形式，或还是透明组合物形式。因此，以液体形式时，除了本发明的柔软化合物之外，组合物还优选含有选择性组分。以这种液体形式时，为了改善本发明柔软组合物的稳定性，我们还发现柔软组合物最优选具有 3-4 的 pH。

### III. 选择性组分

#### 15 (A)-主要溶剂

主要溶剂是用于本发明组合物的优选选择性组分。本发明的组合物可含有主要溶剂体系。对于配制液体、透明织物柔软组合物来说尤其是这样。当使用时，主要溶剂通常以按组合物重量计少于按重量计 40%，优选 6%-35%，更优选 8%-25%，最优选 10%-20% 的含量 20 使用。选择主要溶剂以使组合物中溶剂的气味影响最小和以提供最终组合物的低粘度。例如异丙醇不是非常有效的，并具有强烈的气味，正丙醇是更有效的但也具有显著的气味。若干丁醇也具有气味，但可有效用于透明度/稳定性，尤其是在用作主要溶剂体系部分以使它们的气味最小时。为了最佳的低温稳定性也选择醇，即它们能够形成组 25 合物，该组合物具有可接受的低粘度和在下降至约 40°F(约 4.4°C) 时是半透明的，优选透明的，和在下降到约 20°(约 6.7°C) 下贮存后能够复原。

对于配制液体、浓缩，优选透明的本发明织物柔软剂组合物的具 30 有所需稳定性的任何主要溶剂的适用性出乎意料地是选择性的。合适的溶剂可根据它们的辛醇/水分配系数(P)选择。主要溶剂的辛醇/水分配系数是它在辛醇和水中的平衡浓度的比率。本发明的主要溶剂组分的分配系数方便地以它们以 10 为底的对数形式，logP 给出。



许多组分的 logP 已在例如 Pomona 92 数据库中报导, 由 Daylight Chemical Information Systems, Inc. (Daylight CIS), Irvine, California 得到, 包括许多引用的原始文献。然而, logP 值最方便由“CLOGP”程序计算, 也可由 Daylight CIS 得到。当可由 Pomona 92 5 数据库得到实验 logP 值时, 该程序还列出了实验 logP 值。“计算的 logP” (ClogP) 由 Hansch and Leo 的碎片法测定 (参见, Comprehensive Medicinal Chemistry, 第 4 卷, C. Hansch, P. G. Sammens, J. B. Taylor and C. A. Ramsden, Eds., 295 页, Pergamon Press, 1990, 列为本文参考文献)。碎片法基于每个组分的化学结构并考虑原子的 10 数目和类型、原子连接性和化学键。用于确定物化性质的最可靠和广泛使用的 ClogP 值在选择用于本发明主要溶剂组分时优选用于代替实验 logP 值。用于估算 ClogP 的其它方法包括, 例如如 J. Chem. Inf. Comput. Sci., 27, 21(1987) 中公开的 Crippen 碎片法; 在 J. Chem. Inf. Comput. Sci., 29, 163(1989) 中公开的 Viswanadhan 碎片法; 15 和如 Eur. J. Med. Chem.-Chim. Theor., 19, 71(1984) 中公开的 Broto 方法。本发明的主要溶剂选自 ClogP 为约 0.15-约 0.64, 优选约 0.25-约 0.62, 更优选约 0.40-约 0.60 的溶剂, 所述主要溶剂优选是至少稍微不对称的, 优选具有熔点或固化点使得它在或接近室温时是液体。对于某些用途, 具有低分子量和可生物降解的的溶剂也是 20 合乎需要的。更不对称的溶剂显然是非常合乎需要的, 从而, 具有对称中心的高度对称溶剂, 例如 1,7-庚二醇或 1,4-双(羟基甲基)环己烷在单独使用时显然不能够提供基本透明的组合物, 即使它们的 ClogP 值落入优选范围内。

如通过已稀释至用于漂洗浓度的组合物的低温学电子显微镜法 25 观察, 最优选的主要溶剂可以与柔软剂泡的出现说明。这些稀释的组合物显示具有织物柔软剂的分散体, 它显示比常规织物柔软剂组合物更单层状外观。外观越接近单层状, 组合物工作得越好。与用相同的织物柔软剂活性物质以常规方法制备的类似组合物相比较这些组合物提供出乎意料的良好织物柔软。

30 如下公开和列出可实施的主要溶剂, 它们具有落入所需范围的 ClogP 数值。它们包括一元醇, C6 二醇、C7 二醇、辛二醇异构体、丁二醇衍生物、三甲基戊二醇异构体、乙基甲基戊二醇异构体、丙基

戊二醇异构体、二甲基己二醇异构体、乙基己二醇异构体、甲基庚二醇异构体、辛二醇异构体、壬二醇异构体、烷基甘油基醚、二(羟基烷基)醚和芳基甘油基醚、芳香甘油基醚、脂环二醇和衍生物、C3-C7二醇烷氧基化衍生物、芳香二醇和不饱和二醇。这些主要溶剂在标题为“浓缩，稳定，优选透明，织物柔软组合物”的 W097/03169 中公开。

尤其优选的主要溶剂包括己二醇，例如 1,2-己二醇；和 C8 二醇，例如 2-乙基-1,3-己二醇和 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇的乙氧基化物和 2-乙基-1,3-己二醇的乙氧基化物和 1,2 环己烷二甲醇。主要溶剂的混合物也可用于本发明中。

为得到半透明或透明，主要溶剂需要保持至在本发明的组合物中是可行的最低含量。存在水对为获得这些组合物的透明性的主要溶剂的需要量产生重要影响。水含量越高，为达到产物透明性所需的主要溶剂含量越高(相对于柔软剂含量)。相反，水含量越低，所需主要溶剂越少(相对于柔软剂)。因此，在 5%-15% 的低水含量，柔软剂活性物质与主要溶剂的重量比优选是 55:45-85:15，更优选 60:40-80:20。在 15%-70% 的水含量时，柔软剂活性物质与主要溶剂的重量比优选是 45:55-70:30，更优选 55:45-70:30。在 70%-80% 的高水含量时，柔软剂活性物质与主要溶剂的重量比优选是 30:70-55:45，更优选 35:65-45:55。在更高的水含量下，柔软剂与主要溶剂比率应更高。

组合物还可内在地提供某些香料组分的改善香料沉积，尤其是与常规织物柔软组合物相比织物直接性差的那些物质，尤其是当香料在或接近室温下加入组合物时。

用于本发明的更优选的是主要溶剂的组合。最优选的组合是 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇(TMPD)与 1,2 己二醇组合。对于上述优选的组合，可获得较低的溶剂总含量，从而降低了配方的总成本。通过本发明的主要溶剂组合，可以发现得到的产物具有杰出的相稳定性和在冷冻至 0°F(-18°C)后完全复原。我们还惊奇地发现得到的产物具有杰出的水分散能力。此外，使用该组合的另一优点是它们的大量可获得能力。

(B)

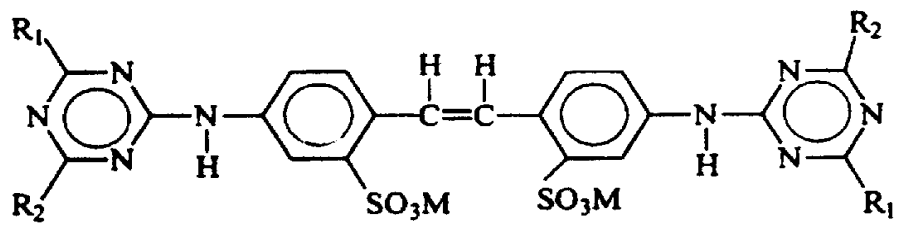
低分子量水溶性溶剂也可以以按重量计 0% -12%，优选 1% -10%，更优选 2% -8% 的含量使用。水溶性溶剂在上面描述的不同低主要溶剂含量时不能提供透明产物，但可在主要溶剂不足以提供完全透明产物时提供透明产物。因此存在这些水溶性溶剂是十分合乎需要的。该溶剂包括：乙醇、异丙醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、丙烯酸酯、1,4-环己烷二甲醇等，但不包括任何主要溶剂(A)。这些水溶性溶剂在疏水物质，例如柔软剂化合物存在下具有比主要溶剂更大的水亲和力。

在上述与主要溶剂结合使用的辅助溶剂中，1,4环己烷二甲醇是优选的辅助溶剂。

(C) 增白剂

本发明的组合物还可选择性地含有按重量计 0.005% -5% 的某些类型的亲水荧光增白剂，它也提供了染料转移抑制作用。如果使用，本发明组合物优选含有按重量计 0.001% -1% 的该荧光增白剂。

在本发明中使用的亲水荧光增白剂具有如下结构式：



其中R<sub>1</sub>选自苯胺基、N-2-双羟基乙基和NH-2-羟基乙基；R<sub>2</sub>选自N-2-双-羟基乙基、N-2-羟基乙基-N-甲基氨基、吗啉代、氯和氨基；M是成盐阳离子，例如钠或钾。

当在上述式中，R<sub>1</sub>是苯胺基，R<sub>2</sub>是N-2-双-羟基乙基和M是阳离子，例如钠时，增白剂是4,4'-双[(4-苯胺基-6-(N-2-双-羟基乙基)-s-三嗪-2-基)氨基]-2,2'-芪二磺酸和二钠盐。具体的增白剂物质在商业上由Ciba-Geigy公司以商品名Tinopal-UNPA-GX®销售。Tinopal-UNPA-GX是用于在漂洗时加入的本发明组合物的优选亲水荧光增白剂。

当在上述式中，R<sub>1</sub>是苯胺基，R<sub>2</sub>是N-2-羟基乙基-N-2-甲基氨基和M是阳离子，例如钠时，增白剂是4,4'-双[(4-苯胺基-6-(N-2-羟基乙基

基-N-甲基氨基)-s-三嗪-2-基)氨基]-2,2'-芪二磺酸二钠盐。具体的增白剂物质在商业上由Ciba-Geigy公司以商品名Tinopal 5BM-GX®销售。

5 当在上述式中，R<sub>1</sub>是苯胺基，R<sub>2</sub>是吗啉代和M是阳离子，例如钠时，增白剂是4,4'-双[(4-苯胺基-6-吗啉代-s-三嗪-2-基)氨基]2,2'-芪二磺酸钠盐。具体增白剂物质在商业上由Ciba-Geigy公司以商品名Tinopal AMS-GX®销售。

#### (D)分散助剂

10 同时含有饱和和不饱和二酯季铵化合物的相对浓缩的组合物可稳定地制备而无需加入浓缩助剂。然而，本发明的组合物会需要有机和/或无机浓缩助剂以得到更高浓度和/或根据其它组分满足更高的稳定性标准。这些通常可能是粘度改性剂的浓缩助剂将是需要的或优选的以确保使用特定柔软剂活性物质含量时在极端条件下的稳定性。表面活性剂浓缩助剂通常选自(1)单长链烷基阳离子表面活性剂；(2)非离子表面活性剂；(3)氧化胺；(4)脂肪酸；和(5)它们的混  
15 合物。这些助剂在Wahl等人的1995年6月5日申请的P&G未审申请系列号08/461207中描述，具体在第14页第12行到第20页第12行其列为本文参考文献。当存在所述分散助剂时，其总含量以按组合物重量计优选为2%-25%，优选3%-17%，更优选4%-15%，最优  
20 选5%-13%。这些物质可作为活性柔软剂原料(I)的部分加入，例如如上所述的用于形成可生物降解的织物柔软剂的反应物的单长链烷基阳离子表面活性剂和/或脂肪酸，或作为单独的组分加入。分散助剂的总含量包括可作为组分(I)部分存在的任何数量。

#### (1)单烷基阳离子季铵化合物

25 当存在单烷基阳离子季铵化合物时，它通常以按组合物重量计2%-25%，优选3%-17%，更优选4%-15%，最优选5%-13%的含量存在，总单烷基阳离子季铵化合物是至少以有效含量存在。

用于本发明的该单烷基阳离子季铵化合物优选是如下通式的季铵盐：



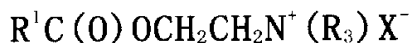
其中R<sup>4</sup>是C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>烷基或烯基，优选C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>烷基或烯基，更优选C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>或C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>烷基或烯基；

每个 R<sup>5</sup> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基或取代的烷基 (例如羟基烷基), 优选 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基, 例如甲基 (最优选)、乙基、丙基等、苄基、氢、含有 2-20 个氧化乙烯单元, 优选 2.5-13 个氧化乙烯单元, 更优选 3-10 个氧化乙烯单元的聚乙氧基化链, 和它们的混合物; 和 X 是如上 (式 (I)) 定义的。

尤其优选的分散助剂是由 Witco 以商品名 Adogen® 412 和 Adogen® 471 得到的单月桂基三甲基氯化铵和单动物脂基三甲基氯化铵, 由 Witco 以商品名 Adogen® 417 得到的单油基或单低芥酸菜子油基三甲基氯化铵, 由 Witco 以商品名 Adogen® 461 得到的单椰子基三甲基氯化铵, 和由 Witco 以商品名 Adogen® 415 得到的单大豆基三甲基氯化铵。

R<sup>4</sup> 基团还可通过含有一个或多个酯、酰胺、醚、胺等连接基团的基团连接于阳离子氮原子, 所述基团对组分 (I) 增加的可浓缩能力等可以是合乎需要的。该连接基团优选在氮原子的 1-3 个碳原子内。

单烷基阳离子季铵化合物还包括 C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> 烷基胆碱酯。这类优选的分散助剂具有下式:



其中 R<sup>1</sup>、R 和 X<sup>-</sup> 是如上定义的。

高度优选的分散助剂包括 C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> 椰子基胆碱酯和 C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> 动物脂基胆碱酯。

在长链中含有酯键的合适的可生物降解的单长链烷基分散助剂在 1989 年 6 月 20 日颁布的 Hardy 和 Walley 的 US4840738 中描述, 所述专利列为本文参考文献。

当分散助剂含有烷基胆碱酯时, 组合物优选还含有少量, 优选按组合物重量计 2%-5% 的有机酸。有机酸在 1990 年 12 月 27 日公开的 Machin 等的 EP404471 中描述, 它列为本文参考文献。有机酸优选选自乙醇酸、乙酸、柠檬酸和它们的混合物。

可用作分散助剂的乙氧基化季铵化合物包括含有 17 摩尔环氧乙烷的乙基二(聚乙氧基乙醇)烷基乙基硫酸铵, 在商业上由 Witco Corporation 以商品名 Variquat® 66 得到; 聚乙二醇(15)油基氯化铵, 商业上可由 Akzo 以商品名 Ethoquad® 0/25 得到; 和聚乙二醇(15)椰子基氯化铵, 商业上可由 Akzo 以商品名 Ethoquad® C/25 得到。

仅含有单一长烷基链的季铵化合物可保护阳离子柔软剂免于与由洗涤溶液带入漂洗过程的阴离子表面活性剂和/或洗涤剂助剂相互作用。

## (2) 非离子表面活性剂(烷氧基化物质)

5 用作粘度/分散性改性剂的合适的非离子表面活性剂包括环氧乙烷和选择性的环氧丙烷与脂肪醇、脂肪酸、脂肪胺等的加成产物。它们在本文中称为乙氧基化的脂肪醇、乙氧基化的脂肪酸和乙氧基化的脂肪胺。

下文描述的特定类型的任何烷氧基化物质可用作非离子表面活性剂。一般地说,当单独使用时,非离子物质在液体组合物中的含量为0%至5%,优选0.1%至5%,更优选0.2%至3%。合适的化合物是基本上水溶性的如下通式的表面活性剂:



其中对于固体和液体组合物  $R^2$  选自伯、仲和支链烷基和/或酰基烷基;伯、仲和支链烯基烷基;和伯、仲和支链烷基和烯基取代的苯酚羟基;所述烷基具有8至20,优选10至18个碳原子的链长。更优选的是,用于液体组合物的烷基链长是16至18个碳原子,对于固体组合物为10至14个碳原子。在本发明的乙氧基化的非离子表面活性剂的通式中, Y 通常是-O-、-C(O)O-、-C(O)N(R)-或-C(O)N(R)R-, 15 优选-O-, 其中  $R^2$  和 R, 当存在时, 具有上文给出的含义, 和/或 R 可以是氢和 z 是至少8, 优选至少10-11。当存在较少乙氧基化基团时柔软剂组合物的性能, 和通常稳定性下降。

本发明的非离子表面活性剂的特征在于 HLB(亲水-疏水平衡值)为7至20, 优选8至15。当然, 通过确定  $R^2$  和乙氧基化基团的数目, 通常确定表面活性剂的 HLB。然而, 应注意的是, 本发明使用的用于浓缩液体组合物的非离子乙氧基化表面活性剂含有相对长链  $R^2$  25 基团和相对高的乙氧基化程度。尽管具有短乙氧基化基团的较短烷基链表面活性剂可具有需要的 HLB, 但它们在本发明中不是有效的。

对于较高含量的香料的组合物, 作为粘度/分散性改性剂的非离子表面活性剂优于本文公开的其它改性剂。 30

非离子表面活性剂的实例如下。本发明的非离子表面活性剂不限制于这些实例。在实例中, 整数定义在分子中乙氧基(EO)的数目。

### (3) 氧化胺

合适的氧化胺包括具有一个含有 8 至 22 个碳原子, 优选 10 至 18 个碳原子, 更优选 8 至 14 个碳原子的烷基或羟基烷基部分和两个选自具有 1 至 3 个碳原子的烷基和羟基烷基的烷基部分的化合物。

5 实例包括二甲基辛基氧化胺、二乙基癸基氧化胺、二(2-羟基乙基)十二烷基氧化胺、二甲基十二烷基氧化胺、二丙基十四烷基氧化胺、甲基乙基十六烷基氧化胺、二甲基-2-羟基十八烷基氧化胺和椰子脂肪烷基二甲基氧化胺。

### (E) 稳定剂

10 在本发明组合物中可存在稳定剂。本发明使用的术语“稳定剂”包括抗氧化剂和还原剂。这些试剂的存在量为 0% 至 2%, 优选为 0.01% 至 0.2%, 对于抗氧化剂, 更优选约 0.035% 至约 0.1%, 对于还原剂, 更优选为 0.01% 至 0.2%。这确保了在长时间的贮存条件下好的  
15 抗氧化剂和还原剂稳定剂是尤其关键的。

可加入本发明组合物的抗氧化剂实例包括抗坏血酸、抗坏血酸棕榈酸酯、五倍子酸丙酯的混合物, 由 Eastman Chemical Products, Inc. 以商品名称 Tenox®PG 和 Tenox®S-1 得到; BHT(丁基化羟基甲苯)、BHA(丁基化羟基苯甲醚)、五倍子酸丙酯和柠檬酸的混合物, 由  
20 Eastman Chemical Products, Inc. 以商品名称 Tenox®-6 得到; 丁基化羟基甲苯, 由 UOP Process Division 以商品名称 Sustane® BHT 得到; 叔丁基氢醌, 由 Eastman Chemical Products, Inc. 以商品名称 Tenox®TBHQ 得到; 天然生育酚, 由 Eastman Chemical Products, Inc. 以商品名称 Tenox®GT-1/GT-2 得到; 和丁基化羟基苯甲醚, 由  
25 Eastman Chemical Products, Inc. 以商品名称 BHA 得到; 五倍子酸的长链酯(C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>), 例如五倍子酸十二烷基酯; Irganox®1010; Irganox®1035; Irganox®B1171; Irganox®1425; Irganox®3114; Irganox®3125; 和它们的混合物, 优选 Irganox®3125; Irganox®1425; Irganox®3114 和它们的混合物, 更优选单独的  
30 Irganox®3125 或与柠檬酸和/或其它螯合剂, 例如柠檬酸异丙基酯混合, Dequest®2010, 由 Monsanto 得到, 化学名称为 1-羟基次乙基-1,1-二膦酸(羟乙(叉二)磷酸), 和 Tiron®, 由 Kodak 得到, 化学

名称为 4,5-二羟基-间-苯磺酸/钠盐, 和 DTPA®, 由 Aldrich 得到, 化学名称为二亚乙基三胺五乙酸。

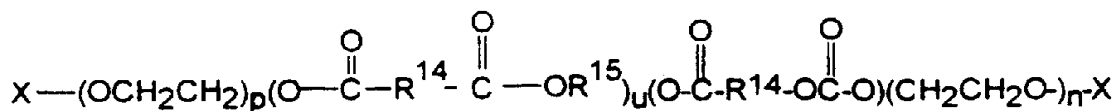
### (F) 去污剂

5 在本发明中, 可加入选择性的去污剂。去污剂的添加可与预混合物混合, 在加入电解质之前或之后或在制备最终组合物之后与酸/水基 (acid/water seat) 混合。通过本发明的方法制备的柔软组合物可含有 0% 至 10%, 优选 0.2% 至 5% 的去污剂。这种去污剂优选是一种聚合物。用于本发明的聚合去污剂包括对苯二酸酯与聚氧乙烯或聚氧丙烯的共聚合物嵌段等。

10 优选的去污剂是具有对苯二甲酸酯和聚环氧乙烷嵌段的共聚合物。更具体地说, 这些聚合物由亚乙基对苯二甲酸酯和聚环氧乙烷对苯二甲酸酯的重复单元组成, 亚乙基对苯二甲酸酯单元与聚环氧乙烷对苯二甲酸酯单元的摩尔比为 25:75-35:65, 所述聚环氧乙烷对苯二甲酸酯含有分子量为 300-2000 的聚环氧乙烷嵌段。该聚合去污剂的  
15 分子量为 5000-55000。

另一类优选的聚合去污剂是具有亚乙基对苯二甲酸酯单元的重复单元的可结晶的聚酯, 所述单元含有按重量计 10-15% 的亚乙基对苯二甲酸酯单元和 10%-50% 的聚氧乙烯对苯二甲酸酯单元, 它由平均分子量为 300-6000 的聚氧乙烯二醇得到, 在可结晶的聚合物中亚  
20 乙基对苯二甲酸酯单元与聚氧乙烯对苯二甲酸酯单元的摩尔比为 2:1-6:1。该聚合物的实例包括工业上可获得的物质 Zelcon 4780® (来自 DuPont) 和 Milease T® (来自 ICI)。

高度优选的去污剂是有如下通式的聚合物:



25 其中每个 X 可以是合适的封端基团, 每个 X 通常选自 H、含有 1-4 个碳原子的烷基或酰基, p 根据水溶性选择, 通常为 6-113, 优选 20-50。u 对于配制含有相对高的离子强度的液体组合物是关键的。应存在非常少的其中 u 大于 10 的物质。此外, 应存在至少 20%, 优选至少  
30 少 40% 的其中 u 为 3-5 的物质。

R<sup>14</sup>部分主要是1,4-亚苯基部分。本文中使用的术语“R<sup>14</sup>部分主要是1,4-亚苯基部分”是指其中R<sup>14</sup>基团全部由1,4-亚苯基基团组成,或用其它亚芳基或亚烷芳基、亚烷基、亚烯基或它们的混合物部分替代。可部分替代1,4-亚苯基的亚芳基和亚烷芳基包括1,3-亚苯基、1,2-亚苯基、1,8-亚萘基、1,4-亚萘基、2,2-亚联苯基、4,4-亚联苯基和它们的混合物。可被部分替代的亚烷基和亚烯基包括1,2-亚丙基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、1,6-亚己基、1,7-七亚甲基、1,8-八亚甲基、1,4-亚环己基和它们的混合物。

对于R<sup>14</sup>基团,用除1,4-亚苯基之外的基团部分替代的程度应使得化合物的去污性质不受任何大程度的不利地影响。可允许的部分替代的程度通常取决于化合物的骨架长度,即较长的骨架可具有较大的1,4-亚苯基的替代程度。通常R<sup>14</sup>含有50%-100%1,4-亚苯基(0%-50%1,4-亚苯基之外的基团)的化合物具有足够的去污活性。例如,根据本发明制备的间苯二甲酸(1,3-亚苯基)与对苯二甲酸(1,4-亚苯基)摩尔比为40:60的聚酯具有足够的去污活性。然而,由于大多数用于制备纤维的聚酯含有亚乙基对苯二甲酸酯单元,因此,为获得最佳的去污活性,通常将非1,4-亚苯基的部分替代程度降低至最低是合乎需要的。R<sup>14</sup>基团优选全部(即含有100%)由1,4-亚苯基组成,即每个R<sup>14</sup>基团是1,4-亚苯基。

对于R<sup>15</sup>基团,合适的亚乙基或取代的亚乙基基团包括亚乙基、1,2-亚丙基、1,2-亚丁基、1,2-亚己基、3-甲氧基-1,2-亚丙基和它们的混合物。R<sup>15</sup>基团优选基本上由亚乙基、1,2-亚丙基或它们的混合物组成。含有较大百分数的亚乙基基团趋向于改善化合物的去污活性。出人意料的是,含有较大百分数的1,2-亚丙基的化合物趋向于改善化合物的水溶性。

因此,在液体织物柔软剂组合物中使用1,2-亚丙基基团或类似支链等价物加入去污剂组分的任何基本部分是合乎需要的。优选75%-100%是1,2-亚丙基基团。

每个p的值为至少6,优选至少10。每个n的值通常为12-113,对于每个p值通常为12-43。

去污剂的更完整的公开内容包含在US4661267; 4711730; 4749596; 4818569; 4877896; 4956447; 和4976879,所有这些专利

列为本文参考文献。

这些去污剂也可用作浮垢分散剂。

### (G) 浮垢分散剂

5 在本发明中，预混合物可与除去污剂之外的选择性浮垢分散剂混合，并加热至或高于组分的熔点的温度。

本发明优选的浮垢分散剂通过高度乙氧基化疏水物质形成。疏水物质可以是脂肪醇、脂肪酸、脂肪胺、脂肪酸酰胺、氧化胺、季铵化合物或用于形成去污聚合物的疏水基团。优选的浮垢分散剂是高度乙氧基化的，例如每分子平均超过 17，优选超过 25，更优选超过 40  
10 摩尔环氧乙烷，聚氧乙烯部分占总分子量的 76% 至 97%，优选 81% 至 94%。

浮垢分散剂的含量是在使用时浮垢足以保持在对消费者可接受的，优选不引人注意的，但不足以不利地影响柔软作用的含量。对于某些用途，要求不存在浮垢。根据在通常的洗衣过程的洗涤周期中使用的阴离子或非离子洗涤剂等的量、在加入本发明组合物之前漂洗步骤  
15 的效率 and 水的硬度，将改变在织物(衣服)中夹带的阴离子或非离子洗涤剂表面活性剂和洗涤剂助剂(尤其是磷酸盐和沸石)的量。通常，应使用最少量的浮垢分散剂以避免不利地影响柔软性能。基于柔软活性剂的含量，浮垢分散剂需要至少 2%，优选至少 4% (为最大地避免浮垢，至少 6%，优选至少 10%)。然而，在 10% (相对于柔软剂物质)或更多的含量时，有损失产物柔软效果的风险，尤其是在织物含有高比例的在洗涤操作过程中吸附的非离子表面活性剂时。

20 优选的浮垢分散剂是 Brij 700®、Varonic U-250®、Genapol T-500®、Genapol T-800®、Plurafac A-79®和 Neodol 25-50®。

### 25 (H) 杀菌剂

以按试剂重量计 1 至 1000ppm 用于本发明组合物中的杀菌剂的实例包括由在 Philadelphia, Pennsylvania 的 Inolex Chemicals 以商品名称 Bronopol®销售的戊二醛、甲醛、2-溴-2-硝基-丙烷-1,3-二醇，和由 Rohm and Haas Company 以商品名称 Kathon®销售的 5-  
30 氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮和 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮的混合物。

### (I) 香料

本发明可含有任何柔软剂相容的香料。合适的香料在 US5500138 中公开，所述专利列为本文参考文献。

用于本文的香料包括香料物质或物质的混合物，包括天然（即通过提取开花植物、香草、叶、根、树皮、木材、花或植物得到）、人工（即不同天然油或油组分的混合物）和合成的（即合成得到的）带有气味的物质。该物质通常伴随着辅助物质，例如定香剂、增充剂、稳定性和溶剂。这些辅助物质也包括在用于本文的“香料”的含义中。通常香料是许多种有机化合物的复杂混合物。

在本发明的香料中用作香料组分的实例包括，但并不限于，己基肉桂醛、戊基肉桂醛、水杨酸戊酯、水杨酸己酯、萜品醇、3,7-二甲基-顺-2,6-辛二烯-1-醇、2,6-二甲基-2-辛醇、2,6-二甲基-7-辛烯-2-醇、3,7-二甲基-3-辛醇、3,7-二甲基-反-2,6-辛二烯-1-醇、3,7-二甲基-6-辛烯-1-醇、3,7-二甲基-1-辛醇、2-甲基-3-(对叔丁基苯基)-丙醛、4-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯-1-甲醛、丙酸三环癸烯基酯、乙酸三环癸烯基酯、茴香醛、2-甲基-2-(对异丙基苯基)丙醛、乙基-3-甲基-3-苯基缩水甘油酸酯、4-(对羟基苯基)-丁-2-酮、1-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)-2-丁烯-1-酮、对甲氧基苯乙酮、对甲氧基- $\alpha$ -苯基丙烯、2-正己基-3-氧代-环戊烷甲酸甲酯、 $\gamma$ -十一烷酸内酯。

香料物质的其它实例包括，但并不限于，橙油、柠檬油、柚油、香柠檬油、丁香油、 $\gamma$ -十二酸内酯、2-(2-戊基-3-氧代-环戊基)乙酸甲酯、 $\beta$ -萘酚甲基醚、甲基- $\beta$ -萘基酮、香豆素、癸醛、苯甲醛、乙酸 4-叔丁基环己基酯、乙酸 $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苯乙基酯、乙酸甲基苯基甲醇酯、4-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯-1-甲醛和邻氨基苯甲酸甲酯的 Schiff 碱、十三烷二酸的环乙二醇二酯、3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-腈、 $\gamma$ -甲基紫罗兰酮、 $\alpha$ -紫罗兰酮、 $\beta$ -紫罗兰酮、橙叶油、甲基雪松酮、7-乙酰基-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,1,6,7-四甲基-萘、甲基紫罗兰酮、甲基-1,6,10-三甲基-2,5,9-环十二碳三烯-1-基酮、7-乙酰基-1,1,3,4,4,6-六甲基四氢化萘、4-乙酰基-6-叔丁基-1,1-二甲基二氢化茚、二苯酮、6-乙酰基-1,1,2,3,3,5-六甲基二氢化茚、5-乙酰基-3-异丙基-1,1,2,6-四甲基二氢化茚、1-十二烷醛、7-羟基-3,7-二甲基辛醛、10-十一碳烯-1-醛、异己烯基环己

基甲醛、甲酰基三环癸烷、环十五酮、16-羟基-9-十六烯酸内酯、1,3,4,6,7,8-六氢-4,6,6,7,8,8-六甲基环戊- $\gamma$ -2-苯并吡喃、ambroxane、十二氢-3a,6,6,9a-四甲基萘并-[2,1b]吡喃、雪松醇、5-(2,2,3-三甲基环戊-3-烯基)-3-甲基戊-2-醇、2-乙基-4-(2,2,3-三甲基-3-环戊烯-1-基)-2-丁烯-1-醇、石竹烯醇、乙酸雪松基酯、乙酸对叔丁基环己基酯、绿叶刺蕊草、乳香树脂、岩荜脂、爪哇香茅油、苦配巴香膏、加拿大香脂和缩合产物：羟基香茅醛和邻氨基苯甲酸甲酯、羟基香茅醛和吡啶、苯基乙醛和吡啶、4-(4-羟基-4-甲基戊基)-3-环己烯-1-甲醛和邻氨基苯甲酸甲酯。

10 香料组分的更多实施例是香叶醇、乙酸香叶基酯、里哪醇、乙酸里哪基酯、四氢里哪醇、香茅醇、乙酸香茅基酯、二氢月桂烯醇、乙酸二氢月桂烯基酯、四氢月桂烯醇、乙酸萘品基酯、诺卜醇、乙酸诺卜基酯、2-苯基乙醇、乙酸 2-苯基乙基酯、苜醇、乙酸苜酯、水杨酸苜酯、苯甲酸苜酯、Styrallyl acetate、二甲基苜甲醇、甲基苯基甲醇基乙酸三氯甲基苯基甲醇基酯、乙酸异壬基酯、乙酸岩半基酯、爪哇香茅醇、2-甲基-3-(对叔丁基萘基)-丙醛、2-甲基-3-(对异丙基萘基)-丙醛、3-(对叔丁基萘基)-丙醛、4-(4-甲基-3-戊烯基)-3-环己烯甲醛、4-乙酰氧基-3-戊基四氢吡喃、二氢茉莉酸甲酯、2-正庚基环戊酮、3-甲基-2-戊基-环戊酮、正-癸醛、正十二烷醛、20 9-癸烯醇-1、异丁酸苯氧基乙基酯、苯基乙醛二甲基缩醛、苯基乙醛二乙基缩醛、香叶腈、香茅腈、雪松基缩醛、3-异荜基环己醇、雪松基甲基醚、异长叶酮、茴香腈、茴香酸、胡椒醛、丁子香酚、香兰素、二苯醚、羟基香茅酮紫罗兰酮、甲基紫罗兰酮、异甲基紫罗兰酮、甲基芷香酮、顺-3-己烯醇和它们的酯、二氢化茛麝香香料、四氢化萘麝香香料、异色满麝香香料、大环酮、大内酯麝香香料、巴西基酸亚乙基酯。

用于本发明组合物的香料是基本上没有卤化物质和硝基麝香。

30 用于上述香料组分的合适溶剂、稀释剂或载体包括例如乙醇、异丙醇、二乙二醇单乙基醚、二丙二醇、邻苯二甲酸二乙酯、柠檬酸三乙酯等。该加入香料中的溶剂、稀释剂或载体的数量优选保持至提供均匀香料溶液所需的最小量。

香料可以按最终组合物重量计 0% -10%，优选 0.1% -5%，更优

选 0.2% - 3% 的含量存在, 本发明的织物柔软剂组合物提供了改善的织物香料沉积。

### (J) 螯合剂

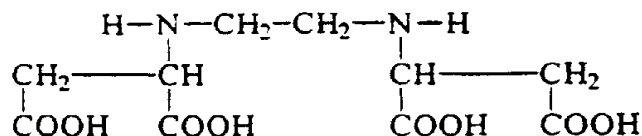
5 本发明组合物和方法可选择性地采用一种或多种铜和/或镍螯合剂。这种水溶性螯合剂可选自氨基酸盐, 氨基膦酸盐, 多官能团取代的芳香族螯合剂及其混合物, 下文将对它们进行定义。通过该螯合剂明显改善或恢复织物的白度和/或亮度, 改善了组合物中物质的稳定性。

10 可用作螯合剂的氨基酸盐包括乙二胺四乙酸盐 (EDTA), N-羟乙基乙二胺三乙酸盐, 次氨基三乙酸盐 (NTA), 乙二胺四丙酸盐, 乙二胺-N, N'-二谷氨酸盐、2-羟基丙二胺-N, N'-二琥珀酸盐、三亚乙基四胺六乙酸盐, 二亚乙基三胺五乙酸盐 (DETPA) 和乙醇二甘氨酸, 包括它们的水溶性盐, 例如碱金属, 铵, 和取代铵盐及其混合物。

15 当允许在洗涤剂分散组合物中使用至少最低含量的总磷时, 氨基膦酸盐也适合在本发明组合物中用作螯合剂, 它包括乙二胺四(亚甲基膦酸盐)、二亚乙基三胺-N, N, N', N'', N'''-五(甲烷膦酸盐) (DETMP) 和 1-羟基乙烷-1, 1-二膦酸盐 (HEDP)。这些氨基膦酸盐优选不包含多于 6 个碳原子的烷基或烯基。

20 螯合剂通常以 2ppm-25ppm 的含量用于本发明的漂洗过程中, 浸泡 1 分钟-几小时。

用于本发明的优选 EDDS 螯合剂 (还称为乙二胺-N, N'-二琥珀酸盐) 是在如上 US4704233 中描述的物质, 具有如下化学式 (以游离酸形式表示)。



25

如该专利中所述, EDDS 可使用马来酸酐和乙二胺制备, EDDS 的优选的可生物降解的 [S, S] 异构体可通过 L-天冬氨酸与 1, 2-二溴乙烷反应制备。EDDS 具有超过其它螯合剂的优点, 因为它们有效地螯合铜和镍阳离子, 并可以可生物降解的形式得到和不含有磷。用于本

发明作为螯合剂的 EDDS 通常为它的盐形式，即其中四个酸性氢的一个或多个被水溶性阳离子 M，例如钠、钾、铵、三乙醇铵等置换。如上所述，EDDS 螯合剂通常还以 2ppm-25ppm 的含量用于本发明的漂洗过程中，浸泡 1 分钟-几小时。在某些 pH 下，EDDS 优选与锌阳离子结合使用。

5 如上所述可以看出，各种螯合剂可用于本发明中。事实上，简单的多羧酸盐，例如柠檬酸盐，氧联二琥珀酸盐等也可以使用，虽然在重量基准下这些螯合剂不如氨基酸盐和膦酸盐有效。因此，使用含量可考虑螯合效果的不同程度调节。本发明的螯合剂对于铜离子优选将具有至少 5，优选至少 7(完全离子化螯合剂)的稳定常数。螯合剂通常将占本发明组合物重量的 0.5%-10%，更优选 0.75%-5%。优选的螯合剂包括 DETMP、DETPA、NTA、EDDS 和它们的混合物。

#### (K)-酶

15 本发明的组合物和方法可任选地采用一种或多种酶，例如脂酶、蛋白酶、纤维素酶、淀粉酶和过氧化物酶。用于本发明的优选酶是纤维素酶，事实上，这类酶还对所处理织物提供了颜色护理效果。用于本发明的纤维素酶包括细菌和真菌纤维素酶。它们优选具有 5-9.5 之间的 pH 最佳值。US4435307 披露了由 *Humicola insolens* 或腐质霉菌株 DSM1800 或属于气单胞菌属的产生纤维素酶 212-的真菌得到的合适的真菌纤维素酶，以及从海生软体动物 *Dolabella Auricula Solander* 的肝胰腺提取的纤维素酶。GB-A-2075028、GB-A-2095275 和 DE-OS-2247832 也披露了合适的纤维素酶。CAREZYME® 和 CELLUZYME® (Novo) 是特别有用的，其它合适的纤维素酶在 Novo 的 W091/17243、W096/34092、W096/34945 和 EP-A-0739982 中公开。

20 在目前的商业制剂中，典型的含量为每克洗涤剂组合物至多 5mg(wt)，更常见为 0.01mg-3mg 活性酶。换句话说，本发明的组合物将通常含有按重量计 0.001%-5%，优选 0.01%-1% 商业酶制剂。在其中酶制剂的活性可以另一种方式定义的特殊情况下，例如对于纤维素酶，可优选相应的活性单位(例如 CEVU 或纤维素酶等价粘度单位)。

25 例如本发明的组合物可以相当于约 0.5-1000CEVU/克组合物活性的含量含有纤维素酶。用于配制本发明组合物的纤维素酶制剂通常在液体形式时具有 1000-10000CEVU/克的活性，在固体形式时约

1000CEVU/克。

### (L) 其它选择性组分

5 本发明可包括常规用于织物处理组合物中的选择性组分，例如着色剂、防腐剂、表面活性剂、抗收缩剂、织物挺爽剂、去斑剂、杀菌剂、杀真菌剂、抗氧化剂，例如丁基化羟基甲苯、抗腐蚀剂等。

本发明还可包括其它相容的组分，包括在 1995 年 1 月 12 日申请的 Rusche 等的未审申请系列号 08/372068、1995 年 1 月 12 日申请的 Shaw 等的 08/372490 和 1994 年 7 月 19 日申请的 Hartman 等的 08/277558 描述的化合物，列为本文参考文献。

### 10 织物柔软剂的加工

制备预混合物组合物和由预混合物制备织物柔软剂组合物的方法也在本发明的范围内。根据本发明的另一方面，预混合物组合物含有本发明的织物柔软剂化合物和有效量的选自主要溶剂、低分子量水溶性溶剂、水溶性钙盐、水溶性镁盐、香料和它们的混合物的组分。

15 使用主要溶剂能够制备含有柔软剂活性物质(按预混合物重量计 55% -85%，优选 60% -80%，最优选 65% -75%)、主要溶剂(按预混合物重量计 10% -30%，优选 13% -25%，更优选 15% -20%)，和选择性地水溶性溶剂(按预混合物重量计 5% -20%，优选 5% -17%，更优选 5% -15%)。这些预混合物含有所需数量的织物柔软活性物质  
20 和足够的主要溶剂和选择性地溶剂以得到对于所需温度范围具有所需粘度的预混合物，通常适于加工的粘度为小于 1000cps，优选小于 500cps，更优选小于 300cps。使用低温由于减少了溶剂的蒸发改善了安全性、减少了物质，例如可生物降解的织物柔软剂活性物质，香料等的降解和/或损失，和降低了加热的需要，因此节省了加工费用。  
25 其结果是来自制备操作的改善的环境影响和安全性。

预混合物和使用它们的方法的实例包括预混合物，它通常含有 55% -85%，优选 60% -80%，最优选 65% -75% 的在实施例中举例说明的织物柔软剂活性物质，其与 10% -30%，优选 13% -25%，更优选 15% -20% 的主要溶剂，例如 1,2-己二醇和 5% -20%，优选 5% -15%  
30 % 的水溶性溶剂，如乙醇和/或异丙醇和/或己二醇混合。

用包括如下步骤的方法，可使用这些预混合物配制织物柔软组合物：

1. 制备织物柔软活性物质、11%乙醇和17%主要溶剂的预混合物，使其冷却至室温。

2. 在预混合物中混合香料。

3. 在室温制备水和盐酸的水基质，选择性地加入螯合剂和/或抗氧化剂。

4. 在良好搅拌下将预混合物加入水中。

5. 用氯化钙溶液调整至所需粘度。

6. 加入染料溶液以得到所需颜色。

预混合物在水中的pH通常调节至1.5-5，二酯季铵织物柔软活性物质(DEQA)、主要溶剂和选择性地水溶性溶剂可配制用于制备织物柔软组合物的预混合物。

### 固体组合物

#### 1. 固体颗粒组合物

如上所述，本发明还包括固体颗粒组合物，其含有：

(A) 50%-95%，优选60%-90%所述可生物降解的织物柔软活性物质；

(B) 选择性地0%-30%，优选3%-15%分散性改进剂；和

(C) 0%-10% pH调节剂。

#### 选择性的pH调节剂

由于可生物降解的酯织物柔软剂活性物质易于水解，在固体颗粒组合物中优选包括选择性的pH调节剂，在组合物中加入水时，形成稳定的稀或浓缩液体柔软剂组合物。上述稳定的液体组合物应具有2至5，优选2至4.5，更优选2至4，最优选3-4的pH值(净)。

pH可通过加入固体水溶性布朗斯台德酸调节，合适的布朗斯台德酸的实例包括无机矿物酸，例如硼酸、亚硫酸钠、亚硫酸钾、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾和它们的混合物；有机酸，例如柠檬酸、富马酸、马来酸、苹果酸、单宁酸、葡糖酸、谷氨酸、酒石酸、乙醇酸、氯乙酸、苯氧基乙酸、1,2,3,4-丁四酸、苯磺酸、苯膦酸、邻甲苯磺酸、对甲苯磺酸、苯酚磺酸、萘磺酸、草酸、1,2,4,5-苯四酸、1,2,4-苯三酸、己二酸、苯甲酸、苯乙酸、水杨酸、琥珀酸和它们的混合物；和无机酸和有机酸的混合物。优选的pH调节剂是柠檬酸、葡糖酸、酒石酸、1,2,3,4-丁四酸、苹果酸及其混合物。

能够形成固体笼形物的物质，例如环糊精和/或沸石等可选择性地用作固体颗粒组合物中的助剂，以作为浓缩液体酸和/或酞，例如乙酸、盐酸、硫酸、磷酸、硝酸、碳酸等的主载体。该固体笼形物的实例是吸附在沸石 A 中的二氧化碳，如 US3888998 和 US4007134 中公开，列为本文参考文献。包括磷酸、硫酸和硝酸的配合物的实例和它们的制备方法在 US4365061 中公开，列为本文参考文献。

如果使用的话，pH 调节剂通常以按组合物重量计 0.01% 至 10%，优选 0.1% 至 5% 的含量使用。

#### 固体颗粒织物柔软剂的制备

颗粒可通过制备熔融物，通过冷却将其固化，和随后研磨和筛分至所需的尺寸形成。在三组分混合物中，例如非离子表面活性剂、单长链阳离子表面活性剂和 DEQA，最优选的是，在形成颗粒时，预混合非离子表面活性剂和更可溶性的单长链烷基阳离子化合物，随后混合在二酯季铵阳离子化合物的熔融物中。

颗粒的主要颗粒高度优选具有 50-1000 的直径，优选 50-400，更优选 50-200 微米。颗粒可含有较小和较大的颗粒，但优选 85%-95%，更优选 95%-100% 在所示范围内。较小和较大的颗粒在加入水中时不能提供最佳乳化/分散。可使用制备主要颗粒的其它方法，包括熔融物的喷雾冷却。主要颗粒可附聚以形成无粉尘、无粘性、自由流动的粉末。附聚可在常规附聚装置(例如 Zig-Zag Blender, Lodige)借助于水溶性粘合剂进行。用于上述附聚过程的水溶性粘合剂的实例包括甘油、聚乙二醇、聚合物，例如 PVA、聚丙烯酸酯和天然聚合物，例如蔗糖。

颗粒的流动性可通过用流动改进剂，例如粘土、二氧化硅或沸石颗粒、水溶性无机盐、淀粉等处理颗粒的表面改善。

#### 使用方法

水可加入微粒、固体颗粒组合物中以形成稀释或浓缩的液体柔软组合物，随后以按重量计 0.5%-50%，优选 1%-35%，更优选 4%-32% 的所述可生物降解的阳离子柔软化合物的浓度加入洗衣过程的漂洗周期中。漂洗加入的颗粒固体组合物(1)还可直接用于漂洗浴中以提供足够的使用浓度(例如 10-1000ppm，优选 50-500ppm 总柔软剂活性组分)。液体组合物可加入漂洗中以提供相同的使用浓度。

用于制备过程的水温应是 20℃-90℃，优选 25℃-80℃。以按组合物重量计 0%-15%，优选 3%-15%，更优选 5%-15% 的含量存在的单长链烷基阳离子表面活性剂作为粘度/分散性改进剂优选用于固体组合物中。含量为 5%-20%，优选 8%-15% 的非离子表面活性剂以及这些试剂的混合物也可有效用作粘度/分散性改进剂。

在上述颗粒加入水中以制备含水浓缩物时形成的乳化/分散的颗粒通常具有小于 10 微米，优选小于 2 微米，更优选为 0.2-2 微米的平均颗粒尺寸，以获得在织物上的有效沉积。在本说明书中术语“平均颗粒尺寸”是指数均颗粒尺寸，即超过 50% 的颗粒具有小于所示尺寸的直径。乳化/分散的颗粒的粒径使用例如 Malvern 粒度分析仪来测定。

根据非离子和阳离子表面活性剂的特殊选择，在某些情况下，当使用固体制备液体时需要采用有效的装置以分散和乳化颗粒(例如混合器)。

用于制备液体组合物的固体颗粒组合物可选择性地含有电解质、香料、消泡剂、流动助剂(例如二氧化硅)、染料、防腐剂和/或其它上述选择性组分。

将水加入颗粒固体组合物中形成含水组合物随后加入漂洗浴中的效果包括能够运输较少的重量从而使得运输更经济，和能够以较低的能量输入(即较少的剪切和/或较低的温度)形成类似于通常出售给消费者的液体组合物，例如本文描述的液体组合物。此外，颗粒固体织物柔软剂组合物，在直接出售给消费者时，具有较少的包装要求和较小的，更可处理的容器。消费者随后将组合物装入可得到的更持久的容器，加入水以预稀释组合物，它随后如本发明的液体组合物一样易于用于漂洗浴。液体形式易于处理，因为它便于测量和分散。

## 2. 干燥器活化的组合物

本发明还涉及改善的固体干燥器活化的织物柔软剂组合物，它是(A)在例如载污体上加入制备的物品或是(B)以类似上述的颗粒形式。(如果合适，包括所述颗粒附聚物、粒剂和片剂)。该组合物通常含有 10%-95% 的织物柔软剂。

### A. 载污体制品

在优选实施方案中，本发明包括制备物品。代表性的制品是在

US3989631、4055248、4073996、4022938、4764289、4808086、4103047、3736668、3701202、3634947、3633538、3435537 和 4000340 中公开的类型的产品，它适用于在自动洗衣干燥器中提供均匀的香料效果和柔软织物，所有专利列为本文参考文献。

5 这类典型的产品包括产品，其含有：

I. 织物调理组合物，它含有 30% -95% 含有所述可生物降解的织物柔软活性物质的通常是固体的，干燥器可软化的织物柔软剂；和

10 II. 分散装置，它用于在自动洗衣干燥器中在自动洗衣干燥器操作温度，例如 35°C -115°C 向织物释放有效量的所述组合物以提供气味控制，所述组合物包括有效量的 ii。

当分散装置是可变形的基质时，例如片状构型时，织物调理组合物释放地添加到载污体上以提供调理组合物与干载污体的重量比为 10:1-0.5:1，优选 5:1-1:1。

15 本发明固体织物柔软剂组合物可包括彼此组合使用的阳离子和非离子织物柔软剂活性物质。

#### D-实施例

本发明的织物柔软化合物的合成方法在如下合成实施例中进一步说明，提供这些合成实施例仅用于举例说明。

#### 脂肪酸化合物合成实施例 A

20 将 1300g 食品级(精制、漂白、脱胶)低芥酸菜子油和约 6.5g 工业镍氢化催化剂(Engelhard, "N-545"®)(相当于约 0.13wt% Ni)装入装有搅拌器的氢化反应器中。将反应器密封并抽真空。将内容物加热至 170°C，在反应器中输入氢气。在整个反应过程中以 450rpm 进行搅拌，在 10 分钟后，反应器中温度为 191°C，氢气压力为 11psig。

25 保持温度在 190°C，在从开始输入氢气时起 127 分钟后，氢气压力为 10psig。取样反应物质，发现碘值为 78.0，顺式:反式的比率为 1.098。在 190°C 再 20 分钟后，氢气压力为 9.8psig。停止加入氢气，在搅拌下冷却反应器中的物质。最终的反应产物具有 74.5 的碘值，顺式:反式比率为 1.35。

30 排出反应器中形成的产物并过滤，它具有 22.2°C 的浊点。测定在 127 分钟时取得的样品和最终产物的酰基取代基的链长分布，并示于表 1 中，其中 "sat" 表示饱和，"mono" 和 "di" 分别表示单不饱

和和二不饱和。

表 1  
近似百分数(摩尔)

链长	在 127 分钟的样品 <sup>①</sup>	产物
C14-sat	0.1	0.1
C16-sat	4.7	4.6
C16-mono	0.4	0.4
C18-sat	8.9	13.25
C18-mono	77.0	73.8
C18-di	4.5	3.1
C20-sat	0.7	0.75
C20-mono	2.1	2.0
其它	1.6	2.0

#### 脂肪酸化合物合成实施例 B

5 将 1300g 食品级低芥酸菜子油和 5.2g Engelhard “N-545”<sup>®</sup> 镍  
氢化催化剂装入装有搅拌器的氢化反应器中。将反应器密封并抽真  
空。将内容物加热至 175℃，在反应器中输入氢气。在整个反应过程  
中以 450rpm 进行搅拌，在 5 分钟后，反应器中温度为 190℃，氢气  
压力为 7psig。保持温度在 190℃，在从开始输入氢气时起 125 分钟  
10 后，氢气压力为 7psig。取样反应物质，发现碘值为 85.4。在 190℃  
再 20 分钟后，氢气压力为 6psig。停止加入氢气，在搅拌下冷却反  
应器中的物质。最终的反应产物具有 80.0 的碘值。排出反应器中形  
成的产物并过滤，它具有 18.6℃ 的浊点。

#### 脂肪酸化合物合成实施例 C

15 将 1300g 食品级低芥酸菜子油和 2.9g Engelhard “N-545”<sup>®</sup> 镍  
氢化催化剂装入装有搅拌器的氢化反应器中。将反应器密封并抽真  
空。将内容物加热至 180℃，在反应器中输入氢气。在整个反应过程  
中以 450rpm 进行搅拌，在 5 分钟后，反应器中温度为 192℃，氢气  
压力为 10psig。保持温度在 190±3℃，在从开始输入氢气时起 105  
分钟后，氢气压力为 10psig。取样反应物质，发现碘值为 85.5。在  
20 190℃再 20 分钟后，氢气压力为 10psig。停止加入氢气，在搅拌下  
冷却反应器中的物质。最终的反应产物具有 82.4 的碘值。排出反应

器中形成的产物并过滤，它具有 17.2℃ 的浊点。

#### 脂肪酸化合物合成实施例 D

将 1300g 食品级低芥酸菜子油和 1.4g Engelhard “N-545”<sup>®</sup> 镍氢化催化剂装入装有搅拌器的氢化反应器中。将反应器密封并抽真空。将内容物加热至 180℃，在反应器中输入氢气。在 5 分钟后，反应器中温度为 191℃，氢气压力为 10psig。保持温度在 190±3℃，在从开始输入氢气时起 100 分钟后，氢气压力为 10psig。取样反应物质，发现碘值为 95.4。在 190℃ 再 20 分钟后，氢气压力为 10psig。停止加入氢气，在搅拌下冷却反应器中的物质。最终的反应产物具有 2.3 的碘值。排出反应器中形成的产物并过滤，它具有 34℃ 的浊点。

#### 脂肪酸化合物合成实施例 E

将 1300g 食品级低芥酸菜子油和 1.3g Engelhard “N-545”<sup>®</sup> 镍氢化催化剂装入装有搅拌器的氢化反应器中。将反应器密封并抽真空。将内容物加热至 190℃，在反应器中输入 5psig 氢气。在从开始输入氢气时起 3 小时后，取样反应物质，发现碘值为 98。停止加入氢气，另外加入 0.7g 相同的催化剂，在 190℃ 再次建立反应条件 1 小时。停止输入氢气，在搅拌下冷却反应器中的物质。最终的反应产物具有 89.9 的碘值。排出反应器中形成的产物并过滤，它具有 16.0℃ 的浊点。

#### 脂肪酸化合物合成实施例 F

将 1300g 食品级低芥酸菜子油和 2.0g Engelhard “N-545”<sup>®</sup> 镍氢化催化剂装入装有搅拌器的氢化反应器中。将反应器密封并抽真空。将内容物加热至 190℃，在反应器中输入 5psig 氢气。在整个输入氢气的反应过程中以 420rpm 进行搅拌。在从开始输入氢气时起 130 分钟后，停止加入氢气，在搅拌下冷却反应器中的物质。最终的反应产物具有 96.4 的碘值。排出反应器中形成的产物并过滤，它具有 11.2℃ 的浊点。

#### 脂肪酸化合物合成实施例 G

用 250℃ 蒸汽在 600psig 用 2.5 小时以蒸汽:油的比率为 1.2(重量)水解 1200g 合成实施例 F 的氢化油和 200g 合成实施例 A 的氢化油的混合物三次，除去裂解出的含有甘油的水溶液。

将得到的脂肪酸混合物真空蒸馏共 150 分钟，其中釜温逐渐由

200℃上升至 238℃，加热温度由 175℃逐渐上升至 197℃，真空保持在 0.3-0.6mm。

真空蒸馏的脂肪酸产物的碘值为 99.1，胺值(AV)为 197.6，皂化值(SAP)为 198.6。

5 如下是本发明柔软剂化合物的合成实施例。

#### 柔软剂化合物 1 的合成实施例

##### 1)-酯化:

10 将商业上由 Witco Corporation 出售的商品名为 Distal 51 的 IV45 和酸值 206 的 489g 部分氢化动物脂脂肪酸加入反应器中，反应器用氮气冲洗，在搅拌下加入 149g 三乙醇胺。脂肪酸与三乙醇胺的摩尔比为 1.8:1，将混合物加热至 150℃以上，降压以除去冷凝水。延长反应直至酸值达到 5。

上述部分氢化的动物脂脂肪酸商业上还可由 Henkel 以商品名 Edenor HtiCT 或由 Unichema 以商品名 Prifac 5905 得到。

##### 15 2)-季铵化

在连续搅拌下向 627g 缩合产物中加入 122g 硫酸二甲酯。将反应混合物保持在 50℃以上，通过测定残余胺值跟踪反应。得到 749g 本发明的柔软剂化合物。

20 季铵化物质选择性地用例如 15% 异丙醇稀释，它降低了物质的熔点，从而在物质处理中更加容易。

#### 柔软剂化合物 2 的合成实施例

##### 1)-酯化:

25 将商业上由 Henkel Corporation 出售的商品名为 Emersol 233 的 IV90 和酸值 198 的 504g 油脂肪酸加入反应器中，反应器用氮气冲洗，在搅拌下加入 149g 三乙醇胺。脂肪酸与三乙醇胺的摩尔比为 1.8:1。将混合物加热至 150℃以上，降压以除去冷凝水。延长反应直至酸值达到 2。

上述油脂肪酸商业上还可由 Henkel 以商品名 Edenor Ti05 得到。

##### 30 2)-季铵化

在连续搅拌下向 629g 缩合产物中加入 122g 硫酸二甲酯，将反应混合物保持在 50℃以上，通过测定残余胺值跟踪反应。



得到 751g 本发明的柔软剂化合物。

季铵化物质选择性地用例如 8% 乙醇稀释，它降低了物质的熔点，从而在物质处理中更加容易。

#### 柔软剂化合物 3 的合成实施例

##### 5 1)-酯化:

将根据脂肪酸化合物合成实施例 G 制备的 IV 约 100 和酸值约 196 的 571g 低芥酸菜子油脂肪酸加入反应器中，反应器用氮气冲洗，在搅拌下加入 149g 三乙醇胺。脂肪酸与三乙醇胺的摩尔比为 2.0:1，将混合物加热至 150℃ 以上，降压以除去冷凝水。延长反应直至酸值达  
10 到 3。

##### 2)-季铵化

在连续搅拌下向 698g 缩合产物中加入 122g 硫酸二甲酯，将反应混合物保持在 50℃ 以上，通过测定残余胺值跟踪反应。

得到 820g 本发明的柔软剂化合物。

15 季铵化物质选择性地用例如 15% 50:50 乙醇/己二醇混合物稀释，它降低了物质的熔点，从而在物质处理中更加容易。

#### 柔软剂化合物 4 的合成实施例

##### 1)-酯化:

20 将根据脂肪酸化合物合成实施例 G 制备的 IV 约 100 和酸值约 196 的 457g 低芥酸菜子油脂肪酸加入反应器中，反应器用氮气冲洗，在搅拌下加入 149g 三乙醇胺。脂肪酸与三乙醇胺的摩尔比为 1.6:1，将混合物加热至 150℃ 以上，降压以除去冷凝水。延长反应直至酸值达到 1。

##### 2)-季铵化

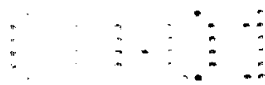
25 在连续搅拌下向 582g 缩合产物中加入 122g 硫酸二甲酯，将反应混合物保持在 50℃ 以上，通过测定残余胺值跟踪反应。

得到 704g 本发明的柔软剂化合物。

季铵化物质选择性地用例如 8% 乙醇稀释，它降低了物质的熔点，从而在物质处理中更加容易。

30 上述合成的柔软剂化合物还在如下非限制性织物柔软化合物实施例中举例说明。

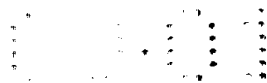
#### 用于实施例中的缩写



在柔软组合物中，缩写的组分指示具有如下含义：

- 柔软剂化合物 1 : 根据柔软剂化合物 1 的合成实施例制备的柔软剂化合物
- 柔软剂化合物 2 : 根据柔软剂化合物 2 的合成实施例制备的柔软剂化合物
- 柔软剂化合物 3 : 根据柔软剂化合物 3 的合成实施例制备的柔软剂化合物
- 柔软剂化合物 4 : 根据柔软剂化合物 4 的合成实施例制备的柔软剂化合物
- IPA : 异丙醇
- TMPD : 2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇
- CHDM : 1, 4 环己烷二甲醇

	1	2	3	4	5
柔软剂化合物 1	8.0	-	-	-	-
柔软剂化合物 2	-	8.0	20	30	28
IPA	1.4	-	-	-	-
乙醇	-	0.7	1.7	2.6	2.4
1, 2 己二醇	-	10	15	-	-
2-乙基-1, 3-己二醇	-	-	-	-	12
TMPD	-	-	-	12	-
CHDM	-	-	-	5	5
HCl	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
氯化钙	0.04	-	-	-	-
香料	0.5	0.5	1.0	2.0	2.0
染料	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm
软化水	平衡量	平衡量	平衡量	平衡量	平衡量



	6	7	8	9
柔软剂化合物 3	8.0	25	-	28
柔软剂化合物 4	-	-	30	-
乙醇	0.7	2.2	2.6	2.5
己二醇	0.7	2.2	-	2.5
1,2 己二醇	9	12	15	5
TMPD	-	5	-	9
HCl	0.02	0.02	0.02	0.02
香料	0.5	1.5	1.0	2.0
染料	5ppm	20ppm	20ppm	5ppm
软化水	平衡量	平衡量	平衡量	平衡量