



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101503649 B

(45) 授权公告日 2011.08.10

(21) 申请号 200910126919.4

(22) 申请日 2003.06.09

(30) 优先权数据

10/223,006 2002.08.16 US

(62) 分案原申请数据

03823897.7 2003.06.09

(73) 专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 乔·A·塔利 谢恩·J·兰登

厄尼·M·西尔韦斯特

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善

(56) 对比文件

CN 1092972 A, 1994.10.05,

CN 1239525 A, 1999.12.22,

CN 1237595 A, 1999.12.08,

US 6425959 B1, 2002.07.30,

CN 1083096 A, 1994.03.02,

审查员 宋雪

(51) Int. Cl.

C11D 3/37 (2006.01)

D06M 15/643 (2006.01)

D06M 15/647 (2006.01)

D06M 15/65 (2006.01)

C08G 77/388 (2006.01)

C08G 77/46 (2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

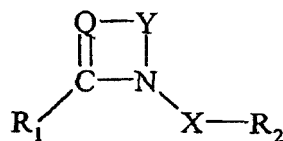
含有硅氧烷添加剂的液体洗衣组合物

(57) 摘要

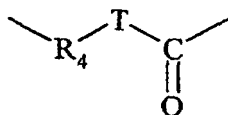
本发明披露了一种组合物,其含有 A) 液体洗衣产品;以及 B) 选自下列物质的硅氧烷添加剂:
1) 乳液聚合的丙烯酸化硅氧烷聚乙二醇改性的聚二甲基硅氧烷;2) 高分子量氨基改性聚二甲基硅氧烷乳液;3) 线性氨基聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷;4) 中和的线性氨基聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷;5) 侧挂聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷;和 6) 线性聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷。

1. 一种组合物,含有:

A) 液体洗衣产品,所述液体洗衣产品含有去垢剂和具有下列通式的胺:

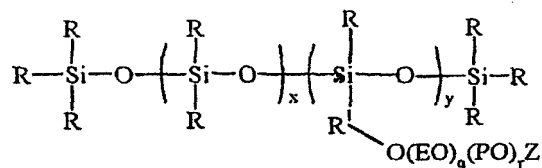


其中 Y 为 $(\text{CH}_2)_n$, n 为整数 2 或 3; R_1 和 R_2 独立地为 C_8 - C_{30} 烷基或链烯基; Q 为 CH 或 N; X 为



其中 T 为 O 或 NR_5 , R_5 为氢或 C_1 - C_4 烷基, R_4 为二价 C_1 - C_3 亚烷基或 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m$, 其中 m 为 1-8 的整数;或者 X 为 R_4 ;以及

B) 硅氧烷添加剂,所述硅氧烷添加剂具有以下结构式:



其中:

每个 R 独立地为 1-12 个碳原子的单价烃基;

R^1 为 1-10 个碳原子的亚烷基;

EO 为亚乙基氧基;

PO 为亚丙基氧基;

x 为 0-2;

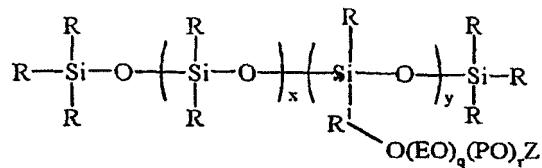
y 为 1-5;

q 为 5-10;

r 为 0-10;并且

Z 为封端基团,是氢或 1-12 个碳原子的单价烃基;

或者,所述硅氧烷添加剂具有以下结构式:



其中:

每个 R 独立地为 1-12 个碳原子的单价烃基;

R^1 为 1-10 个碳原子的亚烷基;

EO 为亚乙基氧基;

PO 为亚丙基氧基;

x 为 10-100;

y 为 1-20 ;

q 为 5-40 ;

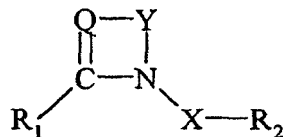
r 为 2-50 ;并且

Z 为封端基团,是氢或 1-12 个碳原子的单价烃基 ;

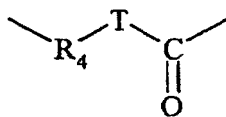
其中,所述硅氧烷添加剂存在的量为 0.01wt% 至 25wt%。

2. 一种洗涤纺织品织物的方法,包括在含有下列的组合物存在下洗涤所述织物 :

A) 液体洗衣产品,所述液体洗衣产品含有去垢剂和具有下列通式的胺 :

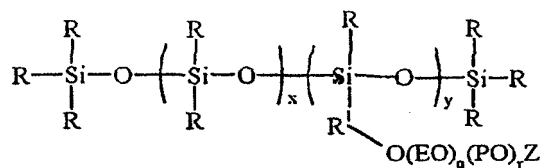


其中 Y 为 $(\text{CH}_2)_n$, n 为整数 2 或 3 ; R_1 和 R_2 独立地为 C_8 - C_{30} 烷基或链烯基 ; Q 为 CH 或 N ; X 为



其中 T 为 O 或 NR_5 , R_5 为氢或 C_1 - C_4 烷基, R_4 为二价 C_1 - C_3 亚烷基或 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m$, 其中 m 为 1-8 的整数 ;或者 X 为 R_4 ;以及

B) 硅氧烷添加剂,所述硅氧烷添加剂具有以下结构式 :



其中 :

每个 R 独立地为 1-12 个碳原子的单价烃基 ;

R^1 为 1-10 个碳原子的亚烷基 ;

EO 为亚乙基氧基 ;

PO 为亚丙基氧基 ;

x 为 0-2 ;

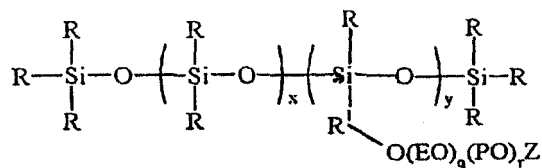
y 为 1-5 ;

q 为 5-10 ;

r 为 0-10 ;并且

Z 为封端基团,是氢或 1-12 个碳原子的单价烃基 ;

或者,所述硅氧烷添加剂具有以下结构式 :



其中 :

每个 R 独立地为 1-12 个碳原子的单价烃基 ;

R^1 为 1-10 个碳原子的亚烷基；

EO 为亚乙基氧基；

PO 为亚丙基氧基；

x 为 10-100；

y 为 1-20；

q 为 5-40；

r 为 2-50；并且

Z 为封端基团，是氢或 1-12 个碳原子的单价烃基；

其中，所述硅氧烷添加剂存在的量为 0.01wt% 至 25wt%。

含有硅氧烷添加剂的液体洗衣组合物

[0001] 本申请是申请日为 2003 年 6 月 9 日、申请号为 03823897.7 (PCT/US2003/018314)、题目为“含有硅氧烷添加剂的液体洗衣组合物”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 发明背景

[0003] 1. 发明领域

[0004] 本发明涉及含有硅氧烷添加剂 (silicone additive) 的液体洗衣组合物 (liquid laundry composition)。更具体而言,本发明涉及硅氧烷添加剂在液体洗衣组合物中的用途,用于提高洗涤织物的白度,并且改善其易熨烫性、亲水性和柔软性。

2. 背景技术

[0005] 本领域已知可以采用季铵化二烷基咪唑啉和季铵化酰氨基胺使织物柔软。这些物质主要通过由漂洗液中沉积并在织物上聚集而使之柔软。这最终会使织物的回湿性变差,并使织物褪色。

[0006] 本领域也已知可以采用硅橡胶、季铵化硅氧烷和硅氧烷共聚物,结合有机化合物用于提高柔软性。

[0007] US 3,992,332 中披露了一种用于处理织物的液体组合物,含有非离子系硅氧烷(乙)二醇共聚物、阴离子系磷酸盐衍生物、以及相容性液体基(base)。其它的成分可以包括洗涤剂、软化剂、着色剂、芳香剂、增稠剂、液体软化剂和污渍阻滞剂。

[0008] US 4,661,267 中披露了含有织物软化活性体系的漂洗添加性织物软化组合物,所述体系的至少 10% 由特定二(高级烷基)环胺、以及相对较低含量的诸如羟基醚织物素聚合物的聚合物去污剂、对苯二甲酸酯和环氧乙烷或环氧丙烷的嵌段共聚物、以及阳离子瓜耳胶构成。该体系任选地还含有主要是链状聚二烷基或烷基、芳基硅氧烷的水乳液,其中烷基可以具有 1-5 个碳原子,并且可以全部或部分氟化。

[0009] US 4,818,421 中披露了一种织物软化洗涤剂组合物,包括作为必要组分的非离子洗涤剂、非离子洗涤剂的助洗剂、织物软化阳离子化合物和硅氧烷乙二醇共聚物。取决于分子中存在的聚乙氧基聚丙氧基链,该硅氧烷乙二醇共聚物的 HLB 值在 4-7 的范围内,据称该共聚物能够改善阳离子化合物的织物软化能力。该非离子洗涤剂既可以具有宽范围含量的乙氧基化物也可以具有窄范围含量的乙氧基化物(NRE),且助洗剂可以是磷酸盐型或非磷酸盐型。

[0010] US 4,983,316 中披露了一种用于提供可控泡沫液体衣物洗涤配方的可分散硅氧烷防沫组合物,其中含有初级和二级硅氧烷消泡剂非水性乳液、在溶剂中乳化该初级和二级消泡剂的至少一种非离子硅氧烷表面活性剂、有助于在液体衣物洗涤剂中分散该乳化的初级和二级消泡剂的第一有机表面分散剂、以及以伯羟基封端的非离子二官能团嵌段共聚物第二分散剂,以助于进一步在液体衣物洗涤剂中分散该乳化的初级和二级消泡剂。

[0011] US 4,986,922 中披露了一种织物软化剂,包括具有通式 $[(R_3SiO)_2-SiR-(CH_2)_a]_bN^+R'_{4-b}X^-$ 的硅氧烷化合物,其中 R 为具有 1-6 个碳原子的烷基;R' 为具有 1-18 个碳原子的烷基或芳基;X 为氯、溴、碘、硝酸根或 RSO_4^- ;a 为 1-10 的整数;b 为 2 或 3 的整数。

[0012] US 5,026,489 中披露了一种织物软化剂,包括具有通式 $(R_3SiO)_2-SiR-(CHR')_a-N^+R'_bR''_{3-b}X^-$ 的链烷醇胺官能化的硅氧烷化合物,其中 R 为具有 1-6 个碳原子的烷基;R' 选自氢、具有 1-18 个碳原子的烷基和芳基;R'' 为 $(CHR')OH$;X 为氯、溴、碘、硝酸根或 RSO_4^- ;a 为 1-10 的整数;b 为 1 或 2 的整数。

[0013] US 5,045,225 中披露了一种防沫组合物及含有该防沫组合物的衣物洗涤配方。该防沫组合物含有选择的烷基胺硅氧烷、细磨的填料颗粒和烃类载体油。任选的成分包括水包油型表面活性剂和硅油。烷基胺硅氧烷能够降低烃类油的表面张力,使得该配方能够自疏水。

[0014] US 5,057,240 和 US 5,091,105 中披露了一种具有织物软化性能的液体洗涤剂,含有改进的织物软化剂。该织物软化剂为硅氧烷织物软化剂,选自无反应性有机官能团并且在 25°C 下测得的粘度大于大约 5,000 厘沱的聚有机硅氧烷、粘度为大约二百万厘沱的聚二有机硅氧烷、或者所述胶与低粘度聚二有机硅氧烷或与挥发性环硅氧烷如八甲基环四硅氧烷或十甲基环五硅氧烷的混合物。也可以使用高度支化和交联的硅氧烷聚合物特定乳液。

[0015] US 5,545,342 中披露了一种抗静电织物软化和促进去污的组合物,含有一种非离子洗涤剂、一种 PET-POET 型去污促进剂、以及特定类型的硅氧烷聚合物(称为 X 型或硅氧烷 X)。这类组合物特别优选地还含有阳离子织物软化剂(CFS)、聚丙烯酸酯、硅氧烷乙二醇共聚物(SGC)、以及非离子洗涤剂的助洗剂,任选地还含有辅助剂。还披露了仅含有上述部分组份的组合物,这些组合物可以被用作洗涤循环添加剂,以提高洗涤剂和软化剂组合物的性能。制备和使用这些组合物的方法也有所披露。

[0016] US 5,723,426 中披露了一种重役型(heavy duty)液体洗涤剂组合物,含有选择的阳离子表面活性剂、以及硅氧烷与选择性乳化剂形成的乳液。该硅乳液的平均粒径为大约 5 至大约 500 微米,具有优异的清洁和软化优点。该洗涤剂组合物具有特定构成并据称具有优异的清洁和软化优点。

[0017] US 5,759,208 中披露了一种重役型液体或颗粒状洗涤剂组合物,含有硅氧烷和选择性乳化剂形成的乳液。该硅氧烷乳液优选平均粒径为大约 20 至大约 300 微米,并据称具有优异的清洁和软化优点。

[0018] US 6,207,782 中披露了由丙烯酸酯化的亲水聚硅氧烷及其与丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯共聚单体的共聚物形成的聚合物乳液和分散体,其中,所述聚合物在溶剂中通过自由基催化聚合反应形成。这样的聚合物可用于个人护理的用途,以及用于纺织品整饰和涂覆配方。

[0019] US 6,376,456 中披露了一种含有一种或多种减少皱纹成分的洗涤织物软化产品。其优点在洗涤过程的漂洗步骤或在干衣机中被用于被洗衣物。从而无须进行衣物从干衣机中取出时或者晾干后减少皱纹的进一步处理。

[0020] 申请号为 No. 20020049019 的美国申请披露了提高织物的亮度、耐久熨平性、以及抗皱性能的方法,包括用含有甲醛、使甲醛与织物中的天然织物交联的催化剂、以及硅氧烷弹性体或其前体的水溶液处理织物,并加热该被处理的织物以使甲醛与织物中的天然织物反应。据称,经交联甲醛耐久熨平处理并经含增白剂的洗涤剂洗涤的织物素织物洗涤后显示出增强的亮度,经交联甲醛处理的织物素织物在家用洗涤后显示出增强的亮度。

[0021] 申请号为 No. 09/854, 583、申请日为 2001 年 5 月 15 日的美国申请披露了一种含有不可水解、嵌段、非 $(AB)_n$ 型共聚物的组合物, 所述共聚物含有通式 $\{XR^2[(SiO(R^1)_2)]_xSi(R^1)_2R^2X\}$ 的单元、通式 $\{YO(C_6H_4O)_bY\}$ 的单元以及交联基团 $-NR^3-$, R^1 其中为烷基, R^2 为二价有机部分, X 和 Y 独立地选自由环氧化物开环形成的二价有机基团, R^3 选自烷基、芳基、芳烷基、含氧的烷基、含氧的芳基、以及含氧的芳烷基, $a = 2-4$, $b = 2-100$, $x = 1-500$ 。

[0022] 欧洲专利申请 0273775A2 披露了用于清洁组合物中的保护添加剂, 所述清洁组合物例如为含有分散于或涂覆于诸如硅油或烃类的疏水物质中的光学增白剂、漂白剂、光敏漂白剂、香料、发蓝剂或者染料的液体衣物洗涤剂, 其不溶于浓缩的液体洗涤剂中, 但是在常规清洁条件下分散溶解。

[0023] 欧洲专利申请 0399706A2 披露了一种处理织物材料的方法, 包括使用作为仅含有胺的有机硅化合物的具有 $O_{(3-a/2)}SiX_aRNHR'$ 基团的有机聚硅氧烷与一种或多种单环氧化物反应的产物。X 表示单价 C_{1-8} 烷基, R 为亚甲基, R' 为 H 或通式 RZ, Z 为 NHX 、 NH_2 、 $NHRNH_2$ 或 $NHRNHX$ 。不超过 10% 的所有胺基可以是伯胺基团。该组合物优选以乳液形式使用。据称, 经这样处理的织物较之现有技术而言更为柔软并且显示出较低的泛黄程度。

[0024] 欧洲专利申请 0583512B1 披露了一种含有水溶性或水分散性洗涤活性化合物的洗涤添加剂, 其特征在于该化合物与表面活性剂的混合物被吸收到多孔疏水材料中, 该多孔材料用疏水材料涂覆。

[0025] 欧洲专利申请 0697231B1 披露了一种由浓缩的衣物洗涤剂, 通过在与废弃物热焚烧装置一起使用的干衣机中从洗衣废水中反渗透废水, 处理和回收活性化学物质的方法, 其特征在于得到的洗涤浓缩物被间歇性地引入喷雾干衣机中, 通过加热干燥, 得到的活性化学品作为有价值的原料, 被再度引入洗涤过程中。

[0026] 英国专利申请 2230787A 披露了用于处理纺织品的水性组合物, 含有分散于水中的 (A) 有机阳离子化合物, (B) 优选为线性并且呈乳液形式的聚二有机硅氧烷, 和 (C) 基于每份组份 (A) 计为 0.2-1 重量份的通式 $(iii)R^3SiR^4N^+(R^5)_3X^-$ 的季铵硅烷, 其中每个 R^3 为烷基、羟基、烷氧基、烷氧基烷氧基或三甲基甲硅烷氧基, R^4 为连接硅和氮原子的二价脂肪族烃, 每个 R^5 表示单价烷基, 1 个或 2 个 R^5 具有 8-18 个碳原子构成的脂肪链, 1 个或 2 个 R^5 具有不超过 5 个碳原子构成的脂肪链, X^- 表示单价阴离子。据称, 该组合物可被用作还能够增强被处理织物回湿性的漂洗循环软化剂。

[0027] Dzyadyga, I. N. 等人在 Tekst. Prom-st (Moscow) (1978), (10), 59-62 中披露了整饰后的棉质织物经过重复洗涤在视觉 (optical) 增白效果上的降低, 随硅氧烷整饰组合物的组成而有所变化。织物的视觉效果由光致发光的强度进行评价, 整饰剂的疏水效果由抗水和吸水数据进行评价。采用收缩、褶皱、以及拉伸应力作为织物的尺寸稳定性和耐穿性的评价标准。含有 WhitestoneBV(11108-01-3) 0.5、50% GKZh 94 硅氧烷乳液 60.0、以及 ADE3(15180-47-9) 1.5g/L 的组合物获得最好的效果。经硅氧烷处理后, 织物的拉伸应力降低了 5.5-27.5%; 经重复洗涤后, 含或不含整饰剂的织物的强度分别降低了 2.5-13.4% 和 18.1%。视觉增白效果较之收缩和褶皱效果而言, 依赖于整饰变化更快。

[0028] Dzyadyga, I. N. 等人在 Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tekhnol. Legk. Prom-sti. (1981), 24(6), 37-44 中研究了用增白剂 BV(I) (11108-01-3) 和各种防皱剂结合处理棉质夏服织物对通过分光光度法获得的荧光白度的程度和耐久性的影响。与 Karbamol

TsEM(II) (136-84-5) 和聚乙烯 (9002-88-4) 乳液一起,使用有机硅 (KE-43-22) 作为防皱剂,与单独使用 I (100%) 相比,能够获得最大 (至 62.0%) 和最小 (至 96.3%) 的整体荧光强度。KE-43-22 还降低 I 对光 (荧光、弧光、以及石英灯) 和多次洗涤的坚牢度,而含脲基 II 和 / 或 EtamonDS (51635-81-5) 的组合物会抑制 I 的降解,但是会促使其被洗出。

[0029] Welch, C.M. 等人在 Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter I (3) :55-60 (1999 年 11 月) 中用添加剂改性柠檬酸整饰剂,使通过该耐久性烫压 (DP) 试剂赋予的性能和白度均得以提高。处理过的棉织品白度的改善速度和程度取决于所使用的添加剂以及是否采用了漂洗处理。在最佳条件下,最终的白度指数与未经处理织物的白度指数基本上相同。采用与柠檬酸摩尔比为 1 : 1 和 1 : 2 的酒石酸作为协同反应添加剂。用 1 : 1 摩尔比赋予的较高 DP 外观等级和增强的皱折平复角度可以解释为在棉织物上形成了织物素活性 1 : 1 替代共聚物。在这样的混合整饰剂中使用硅氧烷氢甲酯作为织物软化剂,较之低密度聚乙烯而言,可以获得较高的 DP 性能、较大的抗皱性、以及较高的最终白度指数。

[0030] 前面公开的内容全文引入本文作为参考。

[0031] 发明概述

[0032] 本发明涉及含有硅氧烷添加剂的液体洗衣产品,以赋予被洗涤的物品以增强的白度、易熨烫性、亲水性、以及柔软性。在洗涤过程的洗涤循环中或者漂洗循环中赋予被洗涤物品上述优点。硅氧烷添加剂提高了洗涤组合物和漂洗循环添加剂的性能。该添加剂使得织物、特别是 100% 棉斜纹布 (cotton twill) 和厚绒布衣物 (terry cloth), 较之用不含这些硅氧烷添加剂的液体洗衣组合物处理的织物而言,更白而且更亮。在白度上的增加用视觉和通过 Hunter Colorimeter 测得的分光光度 (反射) 都能够发现。此外,用液体洗衣组合物中的这些硅氧烷添加剂处理的织物,较之用不含这些添加剂的液体洗衣组合物处理的织物而言,需要的熨烫较少,具有增强的吸水性,并且手感柔软。

[0033] 更具体而言,本发明涉及一种组合物,含有:

[0034] A) 液体洗衣产品;以及

[0035] B) 选自下列物质的硅氧烷添加剂

[0036] 1) 乳液聚合的丙烯酸化硅氧烷聚乙二醇 (acrylated silicone polyethylene glycol) 改性的聚二甲基硅氧烷;

[0037] 2) 高分子量氨基改性的聚二甲基硅氧烷的乳液;

[0038] 3) 线性 (linear) 氨基聚环氧烷 (polyalkylenoxide) 改性的聚二甲基硅氧烷;

[0039] 4) 中和的线性氨基聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷;

[0040] 5) 侧挂 (pendant) 聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷;和

[0041] 6) 线性聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷。

[0042] 在另一个方面,本发明涉及一种洗涤纺织品织物的方法,包括在下述组合物存在下洗涤所述织物,所述组合物含有:

[0043] A) 液体洗衣产品;以及

[0044] B) 选自下列物质的硅氧烷添加剂

[0045] 1) 乳液聚合的丙烯酸化硅氧烷聚乙二醇改性的聚二甲基硅氧烷;

[0046] 2) 高分子量氨基改性的聚二甲基硅氧烷的乳液;

[0047] 3) 线性氨基聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷 ;

[0048] 4) 中和的线性氨基聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷 ;

[0049] 5) 侧挂聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷 ;和

[0050] 6) 线性聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷。

[0051] 本发明包括以下内容 :

[0052] 1. 一种组合物, 含有 :A) 液体洗衣产品 ;以及 B) 选自下列的硅氧烷添加剂 :1) 乳液聚合的丙烯酸化硅氧烷聚乙二醇改性的聚二甲基硅氧烷 ;2) 高分子量氨基改性的聚二甲基硅氧烷的乳液 ;3) 线性氨基聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷 ;4) 中和的线性氨基聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷 ;5) 侧挂聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷 ;和 6) 线性聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷。

[0053] 2. 项 1 的组合物, 其中硅氧烷添加剂为乳液聚合的丙烯酸化硅氧烷聚乙二醇改性的聚二甲基硅氧烷。

[0054] 3. 项 2 的组合物, 其中硅氧烷添加剂具有以下通式 :

[0055] $\{(\text{R}^{10})_3\text{SiO}_{1/2}\}_m \{(\text{O}_{1/2}\text{Si}(\text{R}^{10})_2\text{O}_{1/2})_n\} \{\text{SiO}_{3/2}\text{R}^{10}\}_o \{\text{SiO}_{4/2}\}_p$

[0056] 其中 : R^{10} 选自 R^{11} 和 P ; 每个 R^{11} , 可以相同或不同, 为单价烃基 ; 每个 P 为 $\text{R}^{13}\{\text{O}(\text{C}_b\text{H}_{2b}\text{O})_a\text{COCR}^{14}=\text{CH}_2\}_c$; R^{13} 为多价有机部分 ; c 为 $\text{R}^{13}-1$ 的价态 ; R^{14} 为氢或甲基 ; b 为 2-4 ; a 为 1-1000 ; $m+n+p+o=1-100$; 至少一个 R^{10} 为 P ; n 为 1-100 ; 当 o 不为零时, n : o 小于 10 : 1 ; 当 p 不为零时, n : p 小于 10 : 1 ; 以及 m 为 0-10。

[0057] 4. 项 1 的组合物, 其中硅氧烷添加剂为高分子量氨基改性的聚二甲基硅氧烷的乳液。

[0058] 5. 项 4 的组合物, 其中硅氧烷添加剂为硅烷醇 (羟基终端的) 流体 (R^{20}) $\text{Si}(\text{R}^{50})_2\text{O}[\text{Si}(\text{R}^{50})_2\text{O}]_d\text{Si}(\text{R}^{50})_2\text{R}^{20}$ 的乳液缩合反应产物, 其中 : R^{20} 为羟基 ; 每个 R^{50} 独立地为 1-12 个碳原子的烷基 ; 和 d 为 1-50 的整数 ; 以及

[0059] 下列通式的氨基官能硅烷 :

[0060] $(\text{R}^{21})_{3-a}(\text{R}^{22})_a\text{Si}-\text{R}^{23}-\text{N}(\text{R}^{24})(\text{R}^{25})$

[0061] 其中 : R^{22} 为 1-12 个碳原子的烷基 ; R^{21} 为 1-6 个碳原子的烷氧基 ; R^{23} 为 1-10 个碳原子的亚烷基 ; R^{24} 和 R^{25} 独立地选自氢、烷基、优选 C_1-C_6 的烷基、芳基、芳烷基和氨基烷基 ; 以及 a 为 0 或 1。

[0062] 6. 项 1 的组合物, 其中硅氧烷添加剂为线性氨基聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷。

[0063] 7. 项 6 的组合物, 其中硅氧烷添加剂选自含有结构式为 $\{\text{XR}^{32}[\text{SiO}(\text{R}^{31})_2]_g\text{Si}(\text{R}^{31})_2\text{R}^{32}\text{X}\}$ 的单元、结构式为 $\{\text{YO}(\text{C}_b\text{H}_{2b}\text{O})_a\text{Y}\}$ 的单元、以及连接基团 $-\text{NR}^{33}-$ 的非可水解、嵌段、非 (AB) $_n$ 型共聚物, 其中 : R^{31} 为烷基 ; R^{32} 为二价有机部分 ; X 和 Y 为独立选择的通过环氧化物开环形成的二价有机基团 ; R^{33} 选自烷基、芳基、芳烷基、含氧烷基、含氧芳基和含氧芳烷基 ; b 为 2-4 ; a 为 2-100 ; 以及 g 为 1-500。

[0064] 8. 项 1 的组合物, 其中硅氧烷添加剂为中和的线性氨基聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷。

[0065] 9. 项 8 的组合物, 其中硅氧烷添加剂选自含有结构式为 $\{\text{XR}^{32}[\text{SiO}(\text{R}^{31})_2]_g\text{Si}(\text{R}^{31})_2\text{R}^{32}\text{X}\}$ 的单元、结构式为 $\{\text{YO}(\text{C}_b\text{H}_{2b}\text{O})_a\text{Y}\}$ 的单元、以及连接基团 $-\text{NR}^{33}-$ 的脂肪酸中和

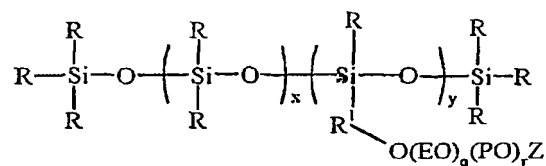
的非可水解、嵌段、非 (AB)_n 型共聚物,其中:R³¹ 为烷基;R³² 为二价有机部分;X 和 Y 为独立选择的通过环氧化物开环形成的二价有机基团;R³³ 选自烷基、芳基、芳烷基、含氧烷基、含氧芳基和含氧芳烷基;b 为 2-4;a 为 2-100;以及 g 为 1-500。

[0066] 10. 项 9 的组合物,其中脂肪酸为硬脂酸。

[0067] 11. 项 1 的组合物,其中硅氧烷添加剂为侧挂聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷。

[0068] 12. 项 11 的组合物,其中硅氧烷添加剂具有以下结构式:

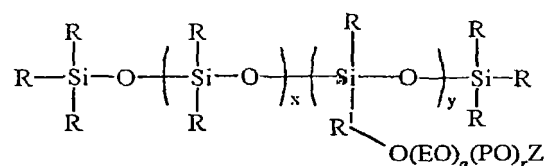
[0069]



[0070] 其中:每个 R 独立地为 1-12 个碳原子的单价烃基;R¹ 为 1-10 个碳原子的亚烷基;EO 为聚环氧乙烷;PO 为聚环氧丙烷;x 为 0-2;y 为 1-5;q 为 5-10;r 为 0-10;并且 Z 为封端基团,是氢或 1-12 个碳原子的单价烃基。

[0071] 13. 项 11 的组合物,其中硅氧烷添加剂具有以下结构式:

[0072]



[0073] 其中:每个 R 独立地为 1-12 个碳原子的单价烃基;R¹ 为 1-10 个碳原子的亚烷基;EO 为聚环氧乙烷;PO 为聚环氧丙烷;x 为 10-100;y 为 1-20;q 为 5-40;r 为 2-50;并且 Z 为封端基团,是氢或 1-12 个碳原子的单价烃基。

[0074] 14. 项 1 的组合物,其中硅氧烷添加剂为线性聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷。

[0075] 15. 项 14 的组合物,其中硅氧烷添加剂为具有下列通式的 (AB)_n 聚合物:

[0076] $-\left[\text{C}_a\text{H}_{2a}-\left(\text{Si}\left(\text{R}^{72}\right)_2\text{O}\right)-\text{Si}\left(\text{R}^{72}\right)_2-\text{C}_a\text{H}_{2a}\left(\text{OC}_2\text{H}_4\right)_i\left(\text{OC}_3\text{H}_6\right)_h\right]_n-$

[0077] 其中:每个 R⁷² 独立地为 1-12 个碳原子的单价烃基;a 为 2-4;i 为 5-30;h 为 3-10;并且 n 为 1-2。

[0078] 16. 一种洗涤纺织品织物的方法,包括在含有下列的组合物存在下洗涤所述织物:

A) 液体洗衣产品;以及 B) 选自下列物质的硅氧烷添加剂:1) 乳液聚合的丙烯酸化硅氧烷聚乙二醇改性的聚二甲基硅氧烷;2) 高分子量氨基改性的聚二甲基硅氧烷的乳液;3) 线性氨基聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷;4) 中和的线性氨基聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷;5) 侧挂聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷;和 6) 线性聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷。

[0079] 17. 项 16 的方法,其中硅氧烷添加剂是乳液聚合的丙烯酸化硅氧烷聚乙二醇改性的聚二甲基硅氧烷。

[0080] 18. 项 17 的方法,其中硅氧烷添加剂具有以下通式:

[0081] $\left\{\left(\text{R}^{10}\right)_3\text{SiO}_{1/2}\right\}_m\left\{\text{O}_{1/2}\text{Si}\left(\text{R}^{10}\right)_2\text{O}_{1/2}\right\}_n\left\{\text{SiO}_{3/2}\text{R}^{10}\right\}_o\left\{\text{SiO}_{4/2}\right\}_p$

[0082] 其中:R¹⁰ 选自 R¹¹ 和 P;每个 R¹¹,可以相同或不同,为单价烃基;每个 P 为 R¹³{O(C_bH_{2b}O)_aCOCR¹⁴=CH₂}_c;R¹³ 为多价有机部分;c 为 R¹³-1 的价态;R¹⁴ 为氢或甲基;b 为

2-4 ; a 为 1-1000 ; m+n+p+o = 1-100 ; 至少一个 R^{10} 为 P ; n 为 1-100 ; 当 o 不为零时, n : o 小于 10 : 1 ; 当 p 不为零时, n : p 小于 10 : 1 ; 以及 m 为 0-10。

[0083] 19. 项 16 的方法, 其中硅氧烷添加剂为高分子量氨基改性的聚二甲基硅氧烷的乳液。

[0084] 20. 项 19 的方法, 其中硅氧烷添加剂为硅烷醇(羟基终端的)流体 (R^{20}) $Si(R^{50})_2O[Si(R^{50})_2O]_dSi(R^{50})_2R^{20}$ 的乳液缩合反应产物, 其中 : R^{20} 为羟基 ; 每个 R^{50} 独立地为 1-12 个碳原子的烷基 ; 和 d 为 1-50 的整数 ; 以及

[0085] 下列通式的氨基官能硅烷 :

[0086] $(R^{21})_{3-a}(R^{22})_aSi-R^{23}-N(R^{24})(R^{25})$

[0087] 其中 : R^{22} 为 1-12 个碳原子的烷基 ; R^{21} 为 1-6 个碳原子的烷氧基 ; R^{23} 为 1-10 个碳原子的亚烷基 ; R^{24} 和 R^{25} 独立地选自氢、烷基、优选 C_1-C_6 的烷基、芳基、芳烷基和氨基烷基 ; 以及 a 为 0 或 1。

[0088] 21. 项 16 的方法, 其中硅氧烷添加剂为线性氨基聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷。

[0089] 22. 项 21 的方法, 其中硅氧烷添加剂选自含有结构式为 $\{XR^{32}[SiO(R^{31})_2]_gSi(R^{31})_2R^{32}X\}$ 的单元、结构式为 $\{YO(C_6H_{2b}O)_aY\}$ 的单元、以及连接基团 $-NR^{33}-$ 的非可水解、嵌段、非 $(AB)_n$ 型共聚物, 其中 : R^{31} 为烷基 ; R^{32} 为二价有机部分 ; X 和 Y 为独立选择的通过环氧化物开环形成的二价有机基团 ; R^{33} 选自烷基、芳基、芳烷基、含氧烷基、含氧芳基和含氧芳烷基 ; b 为 2-4 ; a 为 2-100 ; 以及 g 为 1-500。

[0090] 23. 项 16 的方法, 其中硅氧烷添加剂为中和的线性氨基聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷。

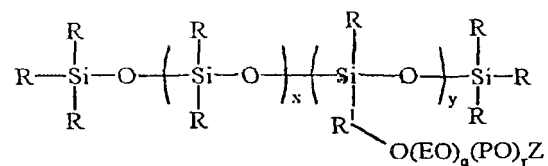
[0091] 24. 项 23 的方法, 其中硅氧烷添加剂选自含有结构式为 $\{XR^{32}[SiO(R^{31})_2]_gSi(R^{31})_2R^{32}X\}$ 的单元、结构式为 $\{YO(C_6H_{2b}O)_aY\}$ 的单元、以及连接基团 $-NR^{33}-$ 的脂肪酸中和的非可水解、嵌段、非 $(AB)_n$ 型共聚物, 其中 : R^{31} 为烷基 ; R^{32} 为二价有机部分 ; X 和 Y 为独立选择的通过环氧化物开环形成的二价有机基团 ; R^{33} 选自烷基、芳基、芳烷基、含氧烷基、含氧芳基和含氧芳烷基 ; b 为 2-4 ; a 为 2-100 ; 以及 g 为 1-500。

[0092] 25. 项 24 的方法, 其中脂肪酸为硬脂酸。

[0093] 26. 项 16 的方法, 其中硅氧烷添加剂为侧挂聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷。

[0094] 27. 项 26 的方法, 其中硅氧烷添加剂具有以下结构式 :

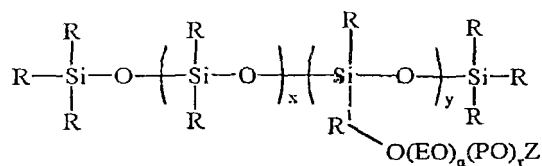
[0095]



[0096] 其中 : 每个 R 独立地为 1-12 个碳原子的单价烃基 ; R^1 为 1-10 个碳原子的亚烷基 ; EO 为聚环氧乙烷 ; PO 为聚环氧丙烷 ; x 为 0-2 ; y 为 1-5 ; q 为 5-10 ; r 为 0-10 ; 并且 Z 为封端基团, 是氢或 1-12 个碳原子的单价烃基。

[0097] 28. 项 26 的方法, 其中硅氧烷添加剂具有以下结构式 :

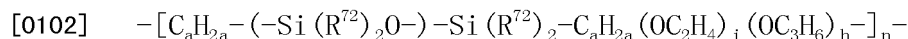
[0098]



[0099] 其中：每个 R 独立地为 1-12 个碳原子的单价烃基；R¹ 为 1-10 个碳原子的亚烷基；EO 为聚环氧乙烷；PO 为聚环氧丙烷；x 为 10-100；y 为 1-20；q 为 5-40；r 为 2-50；并且 Z 为封端基团，是氢或 1-12 个碳原子的单价烃基。

[0100] 29. 项 16 的方法，其中硅氧烷添加剂为线性聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷。

[0101] 30. 项 29 的方法，其中硅氧烷添加剂为具有下列通式的 (AB)_n 聚合物：



[0103] 其中：每个 R⁷² 独立地为 1-12 个碳原子的单价烃基；a 为 2-4；i 为 5-30；h 为 3-10；并且 n 为 1-2。

具体实施方式

[0104] 本发明的处理方式包括向液体洗衣产品中添加硅氧烷添加剂。这些硅氧烷添加剂能够恢复被洗涤织物、特别是 100% 棉斜纹布和厚绒布衣物的亮度，同时减少织物所需的熨烫工作。亲水性和柔软性也有所提高。

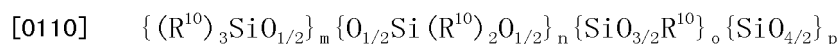
[0105] 根据本发明，液体洗衣产品的性能可以通过添加至少一种硅氧烷添加剂以多种方式得以增强。这些硅氧烷添加剂克服了漂洗循环软化剂使织物褪色的主要缺陷。此外，还可以获得其它性能优点，使生产者能够引入新的、改进的产品。

[0106] 该硅氧烷添加剂被加入市售（漂洗循环软化剂配方或液体衣物洗涤剂）液体洗衣产品中，并在适当的时候通过市售家用洗衣机的运作被分散到洗涤或漂洗液中，通过使用市售干衣机在常规条件下干燥。本发明者发现，当在标准条件下评价 100% 棉斜纹布和厚绒布织物时，较之用市售液体衣物洗涤剂和市售漂洗循环织物软化剂处理的对比织物而言，这些织物的白度（通过反射指数测得）显著增加。而且，用所述硅氧烷添加剂处理的织物（100% 印花棉布、100% 棉斜纹布、以及厚绒布），由于增强的吸水性能（亲水性）而使得性能有所改善，易于熨烫，并且比用不含硅氧烷添加剂的市售液体洗衣产品处理的织物更柔软。

[0107] 优选的用于本发明的硅氧烷添加剂包括乳液聚合的丙烯酸化硅氧烷聚乙二醇改性的聚二甲基硅氧烷（后文中称为硅氧烷 1）；高分子量氨基改性的聚二甲基硅氧烷（后文中称为硅氧烷 2）；线性氨基聚环氧化物改性的聚二甲基硅氧烷（后文中称为硅氧烷 3）；中和的线性氨基聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷（后文中称为硅氧烷 4）；侧挂聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷（后文中称为硅氧烷 5 和 6）；以及线性聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷（后文中称为硅氧烷 7）。

[0108] 更具体而言：

[0109] 硅氧烷 1 为一种 US 6, 207, 782 中描述的以下列通式表示的市售产品：



[0111] 其中：

[0112] R¹⁰ 选自 R¹¹ 和 P；

- [0113] 每个 R^{11} , 可以相同或不同, 为单价烃基 ;
- [0114] 每个 P 为 $R^{13} \{O(C_6H_{2b}O)_a COCR^{14} = CH_2\}_c$;
- [0115] R^{13} 为多价有机部分 ;
- [0116] c 为 $R^{13}-1$ 的价态 ;
- [0117] R^{14} 为氢或甲基 ;
- [0118] b 为 2-4 ;
- [0119] a 为 1-1000 ;
- [0120] $m+n+p+o = 1-100$;
- [0121] 至少一个 R^{10} 为 P ;
- [0122] n 为 1-100 ;
- [0123] 当 o 不为零时, n : o 小于 10 : 1 ;
- [0124] 当 p 不为零时, n : p 小于 10 : 1 ; 以及
- [0125] m 为 0-10。
- [0126] 硅氧烷 2 是称为硅烷醇 (羟基终端的) 流体 $(R^{20})Si(R^{50})_2O[Si(R^{50})_2O]_dSi(R^{50})_2R^{20}$ 的乳液缩合反应产物的市售产品, 其中 :
- [0127] R^{20} 为羟基 ;
- [0128] 每个 R^{50} 独立地为 1-12 个碳原子的烷基, 优选为 1-6 个、更优选 1 个碳原子的烷基 ; 和
- [0129] d 为 1-50 的整数, 优选为 10-50、更优选 20-50 的整数 ; 以及
- [0130] 下列通式的氨基官能硅烷 :
- [0131] $(R^{21})_{3-a}(R^{22})_aSi-R^{23}-N(R^{24})(R^{25})$
- [0132] 其中 :
- [0133] R^{22} 为 1-12 个碳原子的烷基, 优选为 1-6 个、更优选 1 个碳原子的烷基 ;
- [0134] R^{21} 为 1-6 个碳原子的烷氧基, 优选为甲氧基 ;
- [0135] R^{23} 为 1-10 个碳原子、优选 3 个碳原子的亚烷基 ;
- [0136] R^{24} 和 R^{25} 独立地选自氢、烷基、优选 C_1-C_6 的烷基、芳基、芳烷基和氨基烷基 ; 以及
- [0137] a 为 0 或 1, 优选为 1。
- [0138] 水性氨基官能硅氧烷乳液是本领域已知的。参见, 例如, US 4, 273, 584, 其全文并入本文作为参考, 其中涉及了一种基于该乳液的洗涤组合物。该乳液通过在一种或多种乳化剂和氨基官能硅烷存在下聚有机硅氧烷单体的酸或碱催化的乳液聚合反应制得。
- [0139] 硅氧烷 3 为申请号为 No. 09/854, 583、申请日为 2001 年 5 月 15 日的美国专利申请中描述的市售产品, 它是含有结构式为 $\{XR^{32}[SiO(R^{31})_2]_gSi(R^{31})_2R^{32}X\}$ 的单元、结构式为 $\{YO(C_6H_{2b}O)_aY\}$ 的单元、以及连接基团 $-NR^{33}-$ 的非可水解、嵌段、非 $(AB)_n$ 型共聚物之一,
- [0140] 其中 :
- [0141] R^{31} 为烷基 ;
- [0142] R^{32} 为二价有机部分 ;
- [0143] X 和 Y 为独立选择的通过环氧化物开环形成的二价有机基团 ;
- [0144] R^{33} 选自烷基、芳基、芳烷基、含氧烷基、含氧芳基和含氧芳烷基 ;
- [0145] b 为 2-4 ;

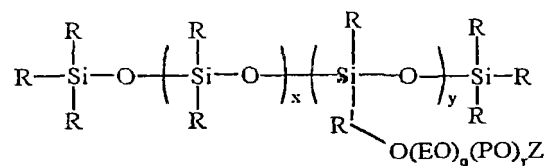
[0146] α 为 2-100 ;以及

[0147] g 为 1-500。

[0148] 硅氧烷 4 可以市售得到,为通过直接添加脂肪酸,例如硬脂酸中和的上述硅氧烷 3 的组合物。

[0149] 硅氧烷 5 (本文中称为“第一侧挂聚环氧化物改性的聚二甲基硅氧烷”)是如下列通式所述的市售硅氧烷聚醚共聚物:

[0150]



[0151] 其中:

[0152] 每个 R 独立地为 1-12 个碳原子、优选 1-6 个碳原子、更优选 1 个碳原子的单价烃基;

[0153] R^1 为 1-10 个碳原子、优选 3 个碳原子的亚烷基;

[0154] EO 为聚环氧乙烷;

[0155] PO 为聚环氧丙烷;

[0156] x 为 0-2, 优选为 0;

[0157] y 为 1-5, 优选为 1-2;

[0158] q 为 5-10, 优选为 7-8;

[0159] r 为 0-10, 优选为 0; 并且

[0160] Z 为封端基团, 是氢或 1-12 个碳原子的单价烃基, 优选为甲基。

[0161] 硅氧烷 6 (本文中称为“第二侧挂聚环氧化物改性的聚二甲基硅氧烷”)为如与上述用于硅氧烷 5 的相同通式所述的市售产品, 除了:

[0162] x 为 10-100, 优选为 50-80;

[0163] y 为 1-20, 优选为 5-10;

[0164] q 为 5-40, 优选为 20-30; 并且

[0165] r 为 2-50, 优选为 20-40。

[0166] 硅氧烷 7 为下列通式的市售 (AB)_n 聚合物:

[0167] $-\left[\text{C}_a\text{H}_{2a}-\left(-\text{Si}(\text{R}^{72})_2\text{O}-\right)-\text{Si}(\text{R}^{72})_2-\text{C}_a\text{H}_{2a}\left(\text{OC}_2\text{H}_4\right)_i\left(\text{OC}_3\text{H}_6\right)_h\right]_n-$

[0168] 其中;

[0169] 每个 R^{72} 独立地为 1-12 个碳原子、优选 1-6 个碳原子、更优选 1 个碳原子的单价烃基;

[0170] a 为 2-4, 优选为 4;

[0171] i 为 5-30, 优选为 25;

[0172] h 为 3-10, 优选为 7; 并且

[0173] n 为 1-2, 优选为 1.5。

[0174] 硅氧烷和有机醚的非可水解 (AB)_n 嵌段共聚物是本领域中已知的。参见。例如 US 4, 242, 466, 其给出了用于稳定聚氨酯泡沫的 (AB)_n 共聚物的制备方法。

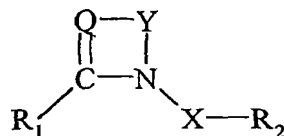
[0175] 用于本发明中的硅氧烷共聚物可以通过本领域技术人员已知的常规方法制备。例如, US 3,280,160、US 3,299,112 和 US 3,507,815 报道了这类共聚物的合成,并说明了其作为聚氨酯稳定剂、作为个人护理物品添加剂、以及作为用于纺织品用途的处理助剂的用途。该共聚物可以在 (US3,980,688 和 US 4,025,456) 或不在 (US 4,847,398 和 US 5,191,103) 溶剂存在下由烯丙基聚醚和聚二甲基氢化硅氧烷 (polydimethylhydrosiloxanes) 制备。上述提及专利的公开部分全文引入本文作为参考。

[0176] 在本发明中,通过将所期望的硅氧烷在常规混合器中一起混合,而将硅氧烷引入到液体洗衣产品中。例如,得到的混合物可以使用实验室 Lightnin' 混合器在 750rpm 转速下混合,例如大约 20 分钟,然后最终添加到洗衣机中。

[0177] 用于本发明中的液体洗衣产品没有特别的限制,可以根据本领域中已知的各种方法制备。例如, US 4,661,267 中给出了生产代表性洗衣产品的成分和方法。

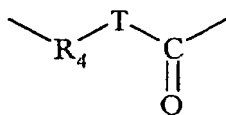
[0178] 如该专利中所披露的,组合物含有低水平的去垢剂 (soil release agent) 和软化活性体系,所述软化活性体系的至少一部分为下列通式的胺:

[0179]



[0180] 其中 Y 为 $(CH_2)_n$, n 为 2 或 3; R_1 和 R_2 独立地为 C_8-C_{30} 烷基或链烯基或者这类烷基的混合物。这类混合物的例子为由可可脂、“软”(非硬化的)动物脂、以及硬化的动物脂得到的烷基。Q 为 CH 或 N; X 为

[0181]



[0182] 其中 T 为 O 或 NR_5 , R_5 为氢或 C_1-C_4 烷基,并且 R_4 为二价 C_1-C_3 亚烷基或 $(C_2H_4O)_m$, 其中 m 为 1-8 的数;或者 X 为 R_4 。

[0183] 软化活性体系占组合物总量的 1% -50%。至少 10% 的软化活性体系为选自上述通式的那些二(高级烷基)环状胺。整个软化活性体系可以由这类胺构成,但是优选该体系含有 10% -90% 的一种或多种常规织物软化剂。为了使胺适当分散,希望(并,当即使需要但没有其它软化剂存在时)将这些组合物的 pH 值调节到 2-6.5 的范围内。

[0184] 去垢剂的量与组合物中软化活性体系的量有关。已经发现,以织物软化活性体系的重量计,含有 3% -20%、优选 5% -15% 去垢剂的组合物较为适合。

[0185] A. 软化活性体系

[0186] 如上所述,软化活性体系含有(以活性体系的重量计)10% -100% 的具体的胺和 0% -90% 的一种或多种常规织物软化化合物,如季铵盐和特定的硅氧烷。

[0187] (a) 胺

[0188] 上面已经描述了用于这些组合物中的环状胺。

[0189] 这些胺的具体例子如下:

- [0190] 1- 牛脂 (tallow) 酰氨基乙基 -2- 牛脂咪唑啉、
- [0191] 1-(2-C₁₄-C₁₈- 烷基 - 酰氨基乙基) -2-C₁₃-C₁₇- 烷基 -4,5- 二氢 - 咪唑啉、
- [0192] 1- 硬脂酰氨基丙烷 -2- 硬脂基咪唑啉、
- [0193] 1- 牛脂酰氨基丁基 -2- 牛脂哌啶, 和
- [0194] 2- 可可脂酰氨基甲基 -2- 月桂基嘧啶。
- [0195] (b) 季铵盐
- [0196] 软化活性体系可以进一步含有常规二 (高级烷基) 季铵软化剂。本文的季铵盐上下文中所用的“高级烷基”表示具有 8-30 个碳原子的烷基。
- [0197] 季铵盐优选占软化活性体系的 10% -50%。
- [0198] B. 去垢剂
- [0199] 有用的聚合物去垢剂包括织物素衍生物, 如羟基醚织物素聚合物、对苯二甲酸乙二醇酯和对苯二甲酸聚环氧乙烷或聚环氧丙烷的嵌段共聚物以及阳离子瓜耳胶等。
- [0200] 起去垢剂功能的织物素衍生物可以通过市售得到, 包括织物素的羟基醚和阳离子织物素醚衍生物。优选的织物素去垢剂包括甲基织物素、羟丙基甲基织物素、羟丁基甲基织物素或其混合物, 所述织物素聚合物在 20°C 的含水溶液中的粘度为 15-75,000 厘泊。
- [0201] 更优选的去垢剂为具有对苯二甲酸乙二醇酯和聚环氧乙烷 (PEO) 对苯二甲酸酯无规嵌段的共聚物。更具体而言, 这些聚合物含有对苯二甲酸乙二醇酯和 PEO 对苯二甲酸酯的重复单元, 对苯二甲酸乙二醇酯与 PEO 对苯二甲酸酯的摩尔比为大约 25 : 75 至大约 35 : 65, 所述含有聚环氧乙烷的 PEO 对苯二甲酸单元的分子量为大约 300 至大约 2000。该聚合物去垢剂的分子量在大约 25,000 至大约 55,000 范围内。
- [0202] 另一种优选的聚合物去垢剂是具有对苯二甲酸乙二醇酯重复单元的可结晶聚酯, 所述对苯二甲酸乙二醇酯含有 10-15wt% 的对苯二甲酸乙二醇酯单元和 90-80wt% 的聚氧乙二醇对苯二甲酸酯单元 (polyoxyethyleneterephthalate), 衍生自平均分子量为 300-5,000 的聚氧乙二醇, 可结晶聚合物中对苯二甲酸乙二醇酯单元与聚氧乙二醇对苯二甲酸酯单元的摩尔比为 2 : 1-6 : 1。
- [0203] C. 任选组分
- [0204] (a) 布朗斯台德酸 (Brønsted Acid)
- [0205] 组合物的 pH 对于胺的适当分散很重要。而且, 中等酸度的 pH 对于聚酯型去垢剂的水解稳定性很重要, 因此, 组合物优选含有 pKa 值为 6 或更小的布朗斯台德酸。
- [0206] 酸的量应当使得混合后的分散液 pH 在 2-8 的范围内, 优选不大于 6。典型地, 酸的量为胺重量的 1% -30%。
- [0207] 合适的酸的例子包括无机矿物酸、羧酸, 特别是低分子量 (C₁-C₅) 羧酸、以及烷基磺酸。
- [0208] 合适的无机酸包括 HCl、H₂SO₄、HNO₃ 和 H₃PO₄。合适的有机酸包括甲酸、乙酸、甲基磺酸和乙基磺酸。优选的酸为盐酸、硫酸、甲酸和甲基磺酸。
- [0209] (b) 有机溶剂
- [0210] 组合物中可以不使用任何有机溶剂。但是, 有机溶剂的存在 (例如, 低分子量、水混溶脂肪醇) 也不会损害组合物的储存稳定性、粘度、或者软化性能。
- [0211] 典型地, 可以从化学品供应商处以固体形式或者作为有机溶剂的溶液获得胺和合

适的季铵盐,所述有机溶剂例如异丙醇。在制备本发明的组合物时无须去除这样的溶剂。实际上,如果确实需要,还可以添加另外的溶剂。

[0212] (c) 任选的非离子(nonionics)

[0213] 组合物任选地还含有用于软化剂组合物的非离子。适用于组合物的非离子的例子包括甘油酯(例如甘油单硬脂酸酯)、脂肪醇(例如十八烷醇)、以及烷氧化的脂肪醇。如果使用的话,非离子通常以基于组合物重量 0.5-10% 的量使用。

[0214] 尽管通常认为非离子具有织物软化性能,但是为了计算组合物中织物软化活性体系的量或者计算去垢剂的量,并不认为非离子是织物软化活性体系的一部分。

[0215] (d) 任选的硅氧烷成分

[0216] 织物软化活性体系任选地还含有主要是线性聚二烷基或烷基、芳基硅氧烷的水乳液,其中烷基可以具有 1-5 个碳原子并且可以是全部或部分氟代。合适的硅氧烷为在 25°C 时粘度为 100-100,000 厘沲、优选 1000-12,000 厘沲的聚二甲基硅氧烷。

[0217] 任选的硅氧烷成分包括如下定义的阳离子性质的硅氧烷:

[0218] (a) 主要为线性的二 C_1-C_5 烷基或 C_1-C_5 烷基、芳基硅氧烷,采用阳离子表面活性剂作为乳化剂通过乳液聚合反应制备;

[0219] (b) $\alpha-\omega$ -二季铵化的二 (C_1-C_5) 烷基或 C_1-C_5 烷基、芳基硅氧烷聚合物;或者

[0220] (c) 氨基官能化的二 C_1-C_5 烷基或 C_1-C_5 烷基、芳基硅氧烷聚合物,其中氨基可以被取代并且可以被季铵化,并且其中取代的程度在 0.0001-0.1 范围内,优选在 0.01-0.075 范围内,只要硅氧烷 25°C 时的粘度为 100-100,000 厘沲。

[0221] 织物软化组合物可以含有最多 10%、优选 0.1%-5% 的这种硅氧烷成分。

[0222] (e) 其它任选的成分

[0223] 为了进一步提高组合物的稳定性,并且进一步调节其粘度,它们可以含有相对少量的电解质。最为优选的电解质是 $CaCl_2$ 。

[0224] 组合物还可以任选地含有其它已知适于作为软化剂的成分。这类配料包括香料、防腐剂、杀菌剂、着色剂、染料、杀真菌剂、稳定剂、增白剂以及遮光剂。如果使用这些配料的话,其通常以它们的常规用量使用。

[0225] 液体洗衣产品的成分可以被混合、搅拌或搅动。本发明的组合物可以在任何不同的、可以得到液体洗衣产品的温度或压力下制备。单个成分的添加没有顺序的限制。

[0226] 用于本发明组合物中的硅氧烷添加剂的量为使得用该组合物洗涤的物品可以得到增加的白度、易熨烫性、亲水性、和 / 或柔软性的量。一种或多种上述各类硅氧烷优选以大约 0.01wt% 至大约 25wt% 的量加入已知的液体洗衣产品中,上述量更优选为 0.1wt% 至 5wt%。

[0227] 本发明在洗衣机洗涤和 / 或漂洗循环中传递了这些织物增强的性能,并且未结合耐久性压力树脂一起填充、热固化、涂覆或传递,它们也不提供清洁性。本发明还对白度值有积极的影响,特别是对 100% 棉斜纹布和厚绒布衣物而言。

[0228] 由下面的实施例,本发明的优点和重要特征将更为明显。

[0229] 实施例

[0230] 在下面的实施例中,所使用的硅氧烷如下:

[0231] 硅氧烷 1:乳液聚合的丙烯酸化硅氧烷聚乙二醇改性的聚二甲基硅氧烷;

[0232] 硅氧烷 2 :高分子量氨基改性的聚二甲基硅氧烷的乳液 ;

[0233] 硅氧烷 3 :线性氨基聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷 ;

[0234] 硅氧烷 4 :中和的线性氨基聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷 ;

[0235] 硅氧烷 5 :第一侧挂聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷 ;

[0236] 硅氧烷 6 :第二侧挂聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷 ;和

[0237] 硅氧烷 7 :线性聚环氧烷改性的聚二甲基硅氧烷。

[0238] 优选的配方制备方法

[0239] 液体洗衣产品制备如下 :

[0240] 将表 1 的硅氧烷添加剂以 0.01wt% 至大约 25wt% 的量加入液体洗衣产品中,所用
量优选为大约 0.01wt% 至大约 15wt%,更优选为 0.1wt% 至大约 5wt%。用实验室混合器
在 800-1000rpm 转速、环状搅拌桨、环境实验室条件下,将硅氧烷添加剂和液体洗衣产品混
合大约一个半小时。得到的产品为均相自由流动的液体,根据生产者的要求剂量在以适当
的时间通过市售家用洗衣机和干衣机的运作,在使用市售家用干衣机的常规条件下分配到
洗涤或漂洗液中。

[0241] 实验方法和实施例

[0242] 将漂白的 100% 棉印花布、漂白的 100% 棉斜纹布和漂白的 100% 棉厚绒布进行洗
涤、干燥、并以详细描述的方法进行储存,使用上加料洗衣机在棉固定条件下和程序化的干
衣机中进行固定的循环。

[0243] 反射度

[0244] 背景

[0245] 织物反射光的增加可以明显表示亮度的提高。所有白度指数方程式测定全光反射
为 100。在家用洗衣操作中,由于洗涤配方中所混入的增白剂的积累,使用的洗衣洗涤剂常
常可以使织物的亮度得到提高。然而,一些消费者在洗涤程序的最后漂洗循环中用纺织软
化剂进一步处理洗涤后的衣物。一般而言,这些软化产品中的主要成分是季胺化合物,该化
合物沉积在织物上,但也会在织物上产生黄色效果,并且降低其整体吸水容量。

[0246] 方法

[0247] 使用 Hunter 色度计测定处理后织物的反射率,按照制造商所描述的将色度计标
准化。数值越高织物越白。得到的数值是 3 次读数的平均值。

[0248] 实施例 1

[0249] 使用上述的实验方法,用液体洗衣产品 (Tide) 和一种后添加到液体洗衣产品
(Downy) 中的硅氧烷添加剂或没有后添加硅氧烷的相同配方的液体洗衣产品洗涤织物。
(Tide 和 Downy 是 Proctor & Gamble 公司的商标。)1 和 5 次洗涤 / 干燥循环后的实验结
果表明在棉斜纹布上使用本发明硅氧烷添加剂具有反射优势,并列于表 1 中。

[0250]

表 1 在棉斜纹布上的反射优势		
	1 次洗涤/干燥循环	5 次洗涤/干燥循环
Tide	71.21	71.90
Tide/Downy	70.04	70.33
Tide/Downy/硅氧烷 1	70.61	77.85
Tide/Downy/硅氧烷 2	77.23	77.05
Tide/Downy/硅氧烷 3	77.30	76.54
Tide/Downy/硅氧烷 4	76.57	77.79
Tide/Downy/硅氧烷 5	75.17	76.1
Tide/Downy/硅氧烷 6	75.63	77.69
Tide/Downy/硅氧烷 7	76.04	77.09

[0251] 从这些结果中可以看出在 1 次洗涤 / 干燥循环后用硅氧烷 2-7 处理得到的织物比没有用硅氧烷成分处理得到的织物具有更高的白度指数。从结果中也可以看出本发明方法在 5 次洗涤 / 干燥循环后用所有硅氧烷 1-7 处理得到的处理过的织物比未处理织物具有更高的白度指数。

[0252] 实施例 2

[0253] 使用上述的实验方法,用液体洗衣产品 (Tide) 和一种后添加到液体洗衣产品 (Downy Enhancer) 中的硅氧烷添加剂或没有任何后添加硅氧烷的相同配方的液体洗衣产品洗涤织物。1 和 5 次洗涤 / 干燥循环后的实验结果表明在棉斜纹布和厚绒布上使用本发明硅氧烷添加剂具有反射优势,并列于表 2 中。

[0254]

表 2 在棉斜纹布和棉厚绒布上的反射优势				
	棉斜纹布		棉厚绒布	
	1 次	5 次	1 次	5 次
Tide	71.21	71.90	77.66	75.46
Tide/Downy Enhancer (T/DE)	71.59	72.21	68.49	67.09
T/DE /硅氧烷 1	73.62	74.97	75.51	67.03
T/DE /硅氧烷 2	74.11	75.95	70.94	64.46
T/DE /硅氧烷 3	74.14	76.52	78.13	78.1
T/DE /硅氧烷 4	74.53	74.53	68.53	68.53
T/DE /硅氧烷 5	73.79	75.67	76.66	75.99
T/DE /硅氧烷 6	72.97	73.06	72.90	68.01
T/DE /硅氧烷 7	73.36	75.56	76.83	73.7

[0255] 从结果中可以明显看出在 1 次和 5 次洗涤 / 干燥循环后, 与没有用硅氧烷处理得到的棉斜纹布织物相比, 用硅氧烷 1-7 都可以改善白度。对于棉厚绒布明显可以看出在 1 次洗涤 / 干燥循环后用硅氧烷 3、5 和 7 处理得到的织物比没有用该添加剂处理得到的织物具有更高的白度指数。棉厚绒布在 5 次洗涤 / 干燥循环后, 用硅氧烷 3、4 和 7 处理得到的织物比没有用该添加剂处理时得到的织物具有更高的白度指数。

[0256] 易熨烫性

[0257] 方法

[0258] 摩擦系数 (COF) 是指一种材料的表面在毗邻表面上滑动的相对难度的量度。“滑动”是指互相接触滑动的两表面的平滑性的术语。因而, 低 COF 意味着高滑动性。使用用于测定滑动和摩擦的 TMI Direct Drive Monitor (型号 32-06-00) 评价加热到 150℃ 的 200g 铝实验滑板和处理过的织物样品之间的摩擦程度。测定值取 4 次读数的平均值, 低数值表示高滑动性能。

[0259] 实施例 3

[0260] 使用上述的实验方法, 用液体洗衣产品 (Tide) 和一种后添加到液体洗衣产品 (Downy) 中的硅氧烷添加剂或没有后添加硅氧烷的相同配方的液体洗衣产品洗涤织物。1 次洗涤 / 干燥循环后的实验结果列于表 3 中, 表明在棉印花布和棉斜纹布上使用本发明硅氧烷添加剂具有易熨烫性优势, 并在 95% 的可靠程度水平上具有显著性。

[0261]

表 3 易熨烫性优势		
	棉印花布	棉斜纹布
Tide	0.223	0.204
Tide/Downy	0.210	0.186
Tide/Downy/硅氧烷 1	0.148	0.161
Tide/Downy/硅氧烷 2	0.156	0.176
Tide/Downy/硅氧烷 3	0.162	0.156
Tide/Downy/硅氧烷 4	0.151	0.188
Tide/Downy/硅氧烷 5	0.195	0.169
Tide/Downy/硅氧烷 6	0.192	0.149
Tide/Downy/硅氧烷 7	0.154	0.171

[0262] 表 3 中的数据表明通过使用根据本发明的硅氧烷在熨烫性优势方面得到了显著的和出乎意料的提高。

[0263] 实施例 4

[0264] 使用上述的实验方法,用液体洗衣产品 (Tide) 和一种后添加到液体洗衣产品 (Downy Enhancer) 中的硅氧烷添加剂或没有后添加硅氧烷的相同配方的液体洗衣产品洗涤织物。1 次洗涤 / 干燥循环后的实验结果列于表 4 中,表明在棉印花布和棉斜纹布上使用本发明硅氧烷添加剂具有易熨烫性优势,并在 95% 的可靠程度水平上具有显著性。

[0265]

表 4 棉印花布的易熨烫性优势	
Tide	0.223
Tide/Downy Enhancer	0.202
Tide/Downy Enhancer/硅氧烷 1	0.181
Tide/Downy Enhancer/硅氧烷 2	0.180
Tide/Downy Enhancer/硅氧烷 3	0.193
Tide/Downy Enhancer/硅氧烷 4	0.181
Tide/Downy Enhancer/硅氧烷 5	0.186
Tide/Downy Enhancer/硅氧烷 6	0.196
Tide/Downy Enhancer/硅氧烷 7	0.196

[0266] 表 4 中的数据表明通过使用根据本发明的硅氧烷在熨烫性优势方面得到了显著的和出乎意料的提高。

[0267] 亲水性能

[0268] 方法

[0269] 美国材料测试联合会 (ASTM) 评价织物柔软剂的指导标准 Method D5237-92 描述了用于评价处理后织物吸水性的优选方法。将处理后织物的实验条置于水性染料溶液中。测定特定时间内染料溶液的迁移高度。染料溶液在织物上的迁移越高,再湿润性能越好(吸收性能)。测定值取 3 次读数 / 织物布样的平均值。

[0270] 实施例 5

[0271] 使用上述的实验方法,用液体洗衣产品 (Tide) 和一种后添加到液体洗衣产品 (Downy Enhancer) 中的硅氧烷添加剂或没有任何后添加硅氧烷的相同配方的液体洗衣产品洗涤织物。1 和 5 次洗涤 / 干燥循环后的实验结果表明在棉印花布和棉斜纹布上使用本发明硅氧烷添加剂具有吸水性能优势。

[0272]

表 5				
在棉印花布和棉斜纹布上的吸水性能优势				
	棉印花布		棉斜纹布	
	1 次	5 次	1 次	5 次
Tide	6.2	7.0	7.6	9.0
Tide/Downy	4.9	3.6	4.3	4.4
Tide/Downy/硅氧烷 1	3.9	3.4	6.4	4.3
Tide/Downy/硅氧烷 2	3.4	4.5	3.5	5.5
Tide/Downy/硅氧烷 3	3.8	4.3	4.7	4.1
Tide/Downy/硅氧烷 4	4.9	5.6	5.4	5.4
Tide/Downy/硅氧烷 5	4.9	4.4	3.9	3.9
Tide/Downy/硅氧烷 6	4.0	3.7	4.1	4.5
Tide/Downy/硅氧烷 7	3.5	4	4.9	6.4
Tide/Downy Enhancer (T/DE)	4.5	4.4	4.9	4.8
T/DE /硅氧烷 1	3.6	4.3	7.4	6.2
T/DE /硅氧烷 2	5	5	6.4	5.3
T/DE /硅氧烷 3	5.8	5.8	8.2	5.4
T/DE /硅氧烷 4	4.4	4.7	7	6.2
T/DE /硅氧烷 5	5.5	6.1	7	7.1
T/DE /硅氧烷 6	5.1	5.6	6.2	6.4
T/DE /硅氧烷 7	4.8	5	8.3	5.4

[0273] 从数据中可以明显看出,用硅氧烷 1、3、4、5 或 7 处理过的织物基底的吸水性能与未处理的织物基底相比在实质上得到了提高。

[0274] 实施例 6

[0275] 使用上述的实验方法,用液体洗衣产品 (Tide) 和一种后添加到液体洗衣产品 (Downy Enhancer) 中的硅氧烷添加剂或没有后添加硅氧烷的相同配方的液体洗衣产品洗涤织物。1 次和 5 次洗涤 / 干燥循环后的实验结果列于表 6 中,表明在棉厚绒布上使用本发明硅氧烷添加剂具有吸水性能优势。

[0276]

表 6 棉厚绒布上的吸水性优势		
	1 次	5 次
Tide	5.5	5.82
Tide/Downy Enhancer	4.6	4.3
Tide/Downy Enhancer/硅氧烷 1	4.1	3.5
Tide/Downy Enhancer/硅氧烷 2	4.2	3
Tide/Downy Enhancer/硅氧烷 3	5.2	4
Tide/Downy Enhancer/硅氧烷 4	4.1	4.1
Tide/Downy Enhancer/硅氧烷 5	5.5	5
Tide/Downy Enhancer/硅氧烷 6	4.4	4.5
Tide/Downy Enhancer/硅氧烷 7	4.5	4

[0277] 从数据中可以明显看出,用硅氧烷 5 处理过的织物基底的吸水性容量与未处理的织物相比在实质上得到了提高。

[0278] 柔软度

[0279] 方法

[0280] ASTM Method D 5237-92 描述了评估处理后织物柔软度的优选方法。柔软度测定是一个主观的过程,由专家小组根据 5 分制对织物进行打分 (最不柔软 = 1、最柔软 = 5),对于该评价的目的,术语“柔软度”是硬度 (hardness),而不是丰满度 (fullness) 或压缩量 (compression) 的反义词。与用没有后添加硅氧烷的相同柔软剂配方 (Downy、Downy Enhancer) 处理的织物相比,测定用本发明硅氧烷添加剂处理后织物的柔软度。将得分相加并平均后得出每个处理产物的单一级分数。

[0281] 实施例 7

[0282] 使用上述的实验方法,用液体洗衣产品 (Tide) 和一种后添加到液体洗衣产品 (Downy) 中的硅氧烷添加剂或没有任何后添加硅氧烷的相同配方的液体洗衣产品洗涤织物。1 次和 5 次洗涤 / 干燥循环后的实验结果列于表 7 中,表明在棉印花布上使用本发明硅氧烷添加剂具有柔软度优势。

[0283]

表 7 棉印花布上的柔软度优势		
	1 次洗涤/干燥循环	5 次洗涤/干燥循环
Tide	1.0	1.0
Tide/Downy	1.4	2.9
Tide/Downy/硅氧烷 1	3.3	2.7
Tide/Downy/硅氧烷 2	3.3	3.9
Tide/Downy/硅氧烷 3	3.4	4.1
Tide/Downy/硅氧烷 4	3.3	3.9
Tide/Downy/硅氧烷 5	3.9	2.7
Tide/Downy/硅氧烷 6	3.1	3.1
Tide/Downy/硅氧烷 7	2.6	3.3

[0284] 由数据明显看出,用硅氧烷 1-7 处理过的织物基底在 1 次和 5 次洗涤 / 干燥循环后与未处理织物相反,表现出相当的或提高了的柔软度。

[0285] 实施例 8

[0286] 使用上述实验方法,用液体洗衣产品 (Tide) 和后添加到液体洗衣产品 (Downy Enhancer) 中的硅氧烷添加剂或没有任何后添加硅氧烷的相同配方的液体洗衣产品洗涤织物。1 和 5 次洗涤 / 干燥循环后的实验结果列于表 8 中,表明在棉印花布和厚绒布上使用本发明硅氧烷添加剂具有柔软度优势。

[0287]

表 8 在棉印花布和棉厚绒布上的柔软度优势				
	棉印花布		棉厚绒布	
	1 次	5 次	1 次	5 次
Tide	1.0	1.0	1.0	1.0
Tide/Downy Enhancer (T/DE)	3.8	2.5	2.3	2.5
T/DE /硅氧烷 1	3.3	4	3.8	4.5
T/DE /硅氧烷 2	3.3	4.5	4	3.8
T/DE /硅氧烷 3	2.8	2.3	2.5	2.8
T/DE /硅氧烷 4	3	2.5	2.8	4
T/DE /硅氧烷 6	3.5	4.3	3	4.3
T/DE /硅氧烷 7	4	4.5	4.8	3.5

[0288] 由于在不偏离本发明下的主旨下可以作很多变化和修改,应该参考附属的权利要求书以理解本发明的保护范围。