

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C11D 3/00 (2006.01)

C11D 1/62 (2006.01)

C11D 1/645 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380108802.4

[43] 公开日 2006年2月22日

[11] 公开号 CN 1738893A

[22] 申请日 2003.11.12

[21] 申请号 200380108802.4

[30] 优先权

[32] 2002.11.14 [33] US [31] 10/294,816

[86] 国际申请 PCT/US2003/035797 2003.11.12

[87] 国际公布 WO2004/044113 英 2004.5.27

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.14

[71] 申请人 高露洁-棕榄公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 A·克鲁岑

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 8 页

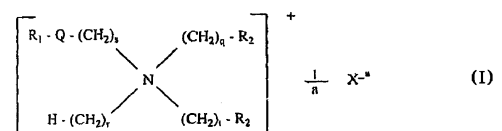
## [54] 发明名称

含有具有特定酯分布的酯化季铵化合物和螯合剂的织物柔软组合物

## [57] 摘要

本发明提供一种含水的漂洗周期中使用的、含有酯化季铵柔软化合物的织物柔软组合物，该组合物保持物理稳定和其特征在于在宽范围的环境温度下和长时间具有稳定的粘度，该组合物包括：  
(a) 以重量计，约 1% - 约 25% 可生物降解的脂肪酯季铵化合物，其是由链烷醇胺和脂肪酸衍生物反应随后经过季铵化作用而得到的，所述脂肪酯季铵化合物由通式 (I) 表示，其中 Q 代表具有结构为 -OCO- 或 -COO- 的羧基；R<sub>1</sub> 代表具有 8 - 22 个碳原子的脂肪族烃基；R<sub>2</sub> 代表 -Q-R1 或 -OH；q, r, s 和 t 彼此独立地代表 1 - 3 的数字；和 X<sup>-a</sup> 是 a 价阴离子；和其中在所述脂肪酯季铵化合物中单酯化合物的归一化百分比是 28% - 39%；双酯化合物的归一化百分比是 52% - 62% 和三酯化合物的归一

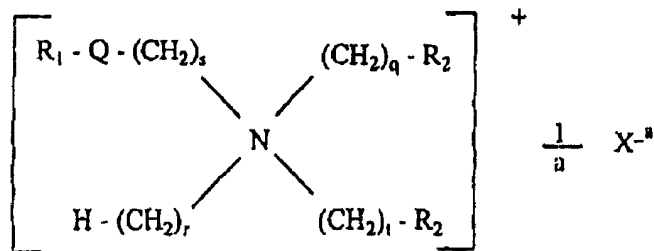
化百分比是 7% - 14%；所有百分比都是以重量计；和 (b) 以重量计，约 0.001% - 约 2% 的螯合剂。



1、一种可分散的、含水的、漂洗周期中使用的含有酯化季铵柔软化合物的织物柔软组合物，该组合物保持物理稳定和其特征在于在宽范围的环境温度下和长时间内具有稳定的粘度，以至于其显著减少在被柔软化织物上产生的泛黄和恶臭以及在组合物中产生的恶臭问题，  
5 该组合物包括：

(a) 以重量计，约 1% - 约 25% 可生物降解的脂肪酯季铵化合物，其是由链烷醇胺和脂肪酸衍生物反应随后经过季铵化作用而得到的，所述脂肪酯季铵化合物由下述通式表示：

10



其中 Q 代表具有结构为 -OCO- 或 -COO- 的羧基；R<sub>1</sub> 代表具有 8-22 个碳原子的脂肪族烃基；R<sub>2</sub> 代表 -Q-R<sub>1</sub> 或 -OH；q, r, s 和 t 彼此独立地代表 1-3 的数字；和 X<sup>-</sup> 是 a 价阴离子；和

15 其中所述脂肪酯季铵化合物包含单酯、双酯和三酯化合物的分布，当每个 R<sub>2</sub> 都是 -OH 时，形成单酯化合物；当一个 R<sub>2</sub> 是 -OH，另一个 R<sub>2</sub> 是 -Q-R<sub>1</sub> 时，形成双酯化合物；和当每个 R<sub>2</sub> 都是 -Q-R<sub>1</sub> 时，形成三酯化合物；和其中在所述脂肪酯季铵化合物中单酯化合物的归一化百分比是 28% - 39%；双酯化合物的归一化百分比是 52% - 62% 和三  
20 酯化合物的归一化百分比是 7% - 14%；所有百分比都是以重量计；

(b) 以重量计，约 0.001% - 约 2% 的螯合剂；

(c) 以重量计，约 0% - 约 1% 的电解质；和

(d) 以重量计，约 0% - 约 2% 的乳化剂；

(e) 以重量计，约 0% - 约 5% 的香料；和

25

(f) 余量的水。

2、权利要求 1 的织物柔软组合物，以重量计，其含有约 5% - 约 20% 的脂肪酯季铵化合物。

3、权利要求1的织物柔软组合物，其中在所述脂肪酯季铵化合物中单酯化合物的归一化百分比为约31%-约37%；双酯化合物的归一化百分比为约53%-约59%，和三酯化合物的归一化百分比为约8%-约12%，所有百分比以重量计。

5 4、权利要求3的织物柔软组合物，其中单酯化合物的归一化百分比为约34%；双酯化合物的归一化百分比为约56%；和三酯化合物的归一化百分比为约10%。

5、一种软化织物的方法，包括形成含有有效量的权利要求1的织物柔软组合物水溶液，然后使要被软化的织物与所述水溶液接触。

10

## 含有具有特定酯分布的酯化季铵化合物和螯合剂的织物柔软组合物

### 5 发明领域

本发明涉及液体织物柔软组合物。更具体地说，本发明涉及含有酯化季铵柔软剂和与之结合的螯合剂的织物柔软组合物，该组合物适用于自动家用洗衣机的漂洗周期中，并且在延长的时间周期内可以保持物理稳定性和高活性。

10

### 发明背景

在现有技术中已知酯化季铵化合物可以用作织物柔软剂。授予 Jacques 等人的美国专利 4,844,823 中描述了一种二酯化长链脂肪酸二低级烷基季铵盐，其作为优选的阳离子柔软剂种类与脂肪酸结合使用。在 EP-A-309052 中，公开了一种含有与烷氧基化醇相结合的单酯或二酯季铵化合物的液体柔软组合物，据说该烷氧基化醇可以改进季铵化柔软化合物的化学稳定性。

15

在授予 Kang 等人 (Stepan) 的美国专利 3,915,867 中描述了一种酯化季铵化合物 (“Esterquats”)，该化合物包括 N-甲基，N,N-二-( $\beta$ -C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub>-酰氧基乙基)，N- $\beta$ -羟基乙基铵甲基硫酸盐。这种酯化季铵化合物的特征在于具有良好的柔软性能和极好的白度保持力以及再润湿性能，并且通过链烷醇胺和脂肪酸烷基酯混合物的反应制得。

20

在授予 Contet 等人 (Stepan) 的美国专利 5,637,743 中描述了一种季铵盐织物柔软剂，该柔软剂是通过脂肪酸或这种酸的脂肪酯衍生物与叔胺反应制得，其中脂肪酸部分与叔胺的摩尔比为 1.85-1.40，其与在季铵化处理之前平衡分布中单酯的增加量相对应。

25

在现有技术中已知阳离子柔软材料和螯合 (sequestering) 或螯合 (chelating) 组分的结合。例如，在授予 Ceulemans 等人的美国专利 6,020,304 中描述了一种液体织物柔软组合物，其含有织物柔软组分和一种特殊定义的与能螯合金属离子的组分相结合交联阳离子聚合物。

30

在 WO 97/13828 中，描述了一种织物柔软剂组合物，其含有与重金属离子螯合剂相结合的织物柔软活性物以及香料或染料、或被限定的脂肪酸化合物或酸部分。

5 由于酯化季铵化合物通常是部分不饱和的，在配制成织物柔软剂组合物时，相对于使用常规饱和的阳离子柔软剂，举例二牛脂、二甲基氯化铵柔软剂化合物来说，它们提供几个特殊的有益性能。首先，酯化季铵化合物通常比饱和衍生物容易处理和加工，因为在较低温度下酯化季铵化合物能溶化并且在水中易于形成均匀分散体。而且，在水溶液中容易增加酯化季铵化合物的浓度，在基于酯化季铵柔软剂的市售柔软产品的范围内，可以配制成宽范围的柔软剂浓度。

10 但是，酯化季铵化合物存在一定的缺点，该缺点涉及其在重金属盐存在下的不稳定性，如在硬水中存在的铁。这些重金属与不饱和酯化季铵化合物相互作用，导致形成微黄色，并且最终造成在被软化织物上形成黄色污垢以及产生与被氧化酯化季铵化合物有关的恶臭问题。为了抵消这种反应的负作用，通常将螯合剂加入到织物柔软组合物中以与溶液中的游离阳离子形成络合物，使它们难以进一步与酯化季铵柔软剂相互作用。但是，通常螯合剂又会催化发生在酯化季铵化合物中的正常的水解反应，所以当老化时，特别是在升高温度下柔软组合物进行老化时，会不利地影响酯化季铵化合物的粘度稳定性以及酯化季铵化合物提供有效柔软性的能力。

20 所以，在现有技术中需要一种在宽范围环境温度下和延长的时间周期内，在螯合剂存在下，能保持物理稳定和提供稳定粘度的基于酯化季铵化合物的织物柔软组合物。

## 25 发明概述

30 本发明提供一种可分散的、含水的、漂洗周期中使用的含有酯化季铵柔软化合物的织物柔软组合物，该组合物可以保持物理稳定和其特征在于在宽范围的环境温度下和长时间内具有稳定的粘度，以至于其显著减少在被软化织物上产生的泛黄和恶臭以及在组合物中产生的恶臭问题，该组合物包括：

(a) 以重量计，约 1% - 约 25% 可生物降解的脂肪酯季铵化合物，其是由链烷醇胺和脂肪酸衍生物反应随后经过季铵化作用而得到



上述织物柔软组合物的组合物的水浴中漂洗所要处理的织物。

采用定量分析方法测定如本文所述的单、双和三酯化季铵的重量百分比，该方法在出版物 "Characterisation of quaternized triethanolamine esters (esterquats) by HPLC, HRCGC and NMR" A.

- 5 J. Wilkes, C. Jacobs, G. Walraven 和 J. M. Talbot-Colgate Palmolive R & D Inc. - 4th world Surfactants Congress, Barcelone, 3-7 VI 1996, 第 382 页中有记载。以重量百分比计，在干燥样品中测定的单、双和三酯化季铵化合物的归一化以 100% 为基准。由于存在约 10% - 15% 重量的非季铵化种类，例如酯胺和游离脂肪
- 10 酸，所以需要进行归一化。所以，在本文中所述的归一化重量百分比指的是原料中纯的酯化季铵组分。

- 本发明基于如下发现，在螯合剂存在下，在柔软组合物中使用浓度为 1-25% 重量的本发明脂肪酯季铵化合物，在含水柔软剂组合物中可以获得酯化季铵化合物的较大稳定性，同时减少由于使用酯化季铵柔软剂而引起的例如织物泛黄和恶臭的问题，特别是对于在宽范围环境温度
- 15 和延长的时间周期内进行老化的柔软剂组合物来说。而且，相对于含有等量的常规酯化季铵柔软剂来说，本发明的组合物提供等量的柔软性能。

## 20 发明详述

- 本发明的酯化季铵织物柔软剂是如美国专利 3,915,867 中所述由三链烷醇胺和脂肪酸反应制成的，该专利全文引入本发明作为参考。所得酯化产品是含有三种酯化季铵物种的酯化季铵化合物：分别为单酯化季铵；双酯化季铵；三酯化季铵，是由在一个三链烷醇胺分子上的
- 25 单、双和三脂肪酸分子反应生成的。

- 取决于酯化作用的工艺条件，这三种物质的分布可以不同。本文所述的酯化季铵化合物是通过含有至少一个饱和或不饱和的线性或支链的脂肪酸或其衍生物的脂肪酸部分和至少一种官能化叔胺的缩合反应产物的季铵化来制备的，其中脂肪酸部分与叔胺的摩尔比为约
- 30 1.7 : 1。这种酯化季铵表面活性剂的制备方法描述在美国专利 5,637,743 (Stepan) 中，该专利全文引入本发明作为参考。

前述摩尔比将决定产品中单、双和三酯季铵化合物之间的平衡。

例如，使用摩尔比约 1.7，结果得到约 34% 单酯化季铵、约 56% 双酯化季铵和约 10% 的三酯化季铵的归一化分布，其是与本发明相一致的脂肪酯季铵化合物。另一方面，例如，使用摩尔比为约 1.96，得到约 21% 单酯化季铵、约 61% 双酯化季铵和约 18% 的三酯化季铵的归一化分布。具有这种平衡分布的所述后者酯化季铵化合物与本发明不一致，该化合物在本文中作为相应于现有技术的对照组合物的实施例。

本发明的柔软剂组合物作为含水分散体提供，其中织物柔软剂酯化季铵化合物以稳定地分散在水相中的微小分散的形式存在。通常，分散颗粒的平均粒径小于约 25 微米 ( $\mu\text{m}$ )，优选小于  $20\ \mu\text{m}$ ，特别优选不大于  $10\ \mu\text{m}$ ，对于柔软性和稳定性两者来说是可接受的，只要在实际使用中能保持该粒径特别是在自动洗衣机的漂洗周期中。下限不是特别关键性的，但是从实际制造的观点来说，通常不低于约  $0.01\ \mu\text{m}$ ，优选至少约  $0.05\ \mu\text{m}$ 。分散的柔软剂组分的优选粒径范围是约  $0.1 - 8\ \mu\text{m}$ 。

分散体的水相主要是水，通常是去离子水或蒸馏水。如果需要调整粘度，可以含有少量（例如，最高达到约 5% 重量）共溶剂。优选那些具有 2-4 个碳原子的醇，例如，举例来说，乙醇、丙醇、异丙醇和丙二醇或乙二醇。异丙醇（2-丙醇）是特别优选的。但是，不需要共溶剂，并且通常避免使用。

本发明的柔软剂组合物可以包括电解质以降低分散粘度以及保持稳定的低粘度，对于长的时间周期来说，其粘度大约小于约 500cps 和更优选 250cps。通常，可以使用无机酸的任何碱金属或碱土金属盐作为电解质。基于它们的可用性、溶解性和低毒性，优选  $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$  和  $\text{MgSO}_4$  以及类似的碱金属和碱土金属的盐，特别优选的是  $\text{CaCl}_2$ 。需要选择电解质的量以确保组合物的粘度达到低于 500 cps 并且优选 250 cps。通常，所需的电解质盐的量为 0.01% - 1.0 重量%，和优选为 0.01 to 0.40 重量%。

与现有技术的浓缩柔软剂组合物不同，本发明的组合物通常不需要乳化剂以分散组合物中的柔软成分以及确保组合物的物理稳定性。任选地，在柔软剂组合物中可以包含乳化剂，例如具有烷基链长为约 13-15 个碳原子的脂肪醇乙氧基化物，并且其中亚乙基的数目为每摩尔约 15-20 个。对于这种应用来说，特别优选 Synperonic A20，由 ICI

Chemicals 制造，其是一种非离子表面活性剂，该非离子表面活性剂是每摩尔醇含有 20 摩尔环氧乙烷的乙氧基化的 C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub> 的脂肪醇。

以重量计，在本发明的织物柔软组合物中所包含的螯合 (sequestering) 或螯合 (chelating) 化合物的浓度为 0.001% - 2%。有用的螯合化合物可以螯合金属离子，其存在量为柔软组合物重量的至少 0.001%，优选约 0.001% (10 ppm) - 0.5%，和更优选约 0.005% - 0.25%。本质上是酸性的螯合化合物可以以酸的形式或作为与适合的相反离子例如碱金属或碱土金属离子、铵或取代的铵离子或其混合物的络合物/盐的形式存在。

螯合化合物选自氨基酸化合物和有机氨基磷酸化合物和其混合物。适合的氨基酸化合物包括：乙二胺四乙酸 (EDTA)；N-羟基乙二胺三乙酸；次氨基三乙酸 (NTA)；和二亚乙基三胺五乙酸 (DEPTA)。

适合的有机氨基磷酸化合物包括：乙二胺四 (亚甲基磷酸)；1-羟基乙烷 1,1-二磷酸 (HEDP)；和氨基三 (亚甲基磷酸)，市场上由 Monsanto 以 Dequest 2000 供应。

本发明的组合物可以含有 0% - 约 5% 的香料。在本文中所使用的术语“香料”是常规意义上使用的，涉及和包括任何非水溶性的芳香物质或该物质的混合物，包括天然的 (即从花、草、花簇或植物提取获得的)，人工的 (即天然油或油组分的混合物) 和合成产生的有气味的物质。一般，香料是各种有机化合物例如醇、醛、醚、芳香化合物和不同用量的香精油 (例如萜烯) 的混合物的复杂混合体，香精油本身是挥发性的有气味的化合物并且也用于溶解其它香料组分。

在本发明中，对于液体织物柔软剂组合物的性能来说，特殊的香料组分是不重要的，只要它符合水不溶混性标准并且具有令人高兴的气味就可以。

本发明的组合物可以含有 0% - 约 2% 的防腐剂例如乳酸或甲醛或与溴代硝基丙二醇 (Euxyl K446, 产自 Schulke & Mayr) 相混合的 1,2-二溴代-2,4-二氧基丁烷, 或 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮 (Proxel BD2- 或 Proxel GXL, 产自 Avecia Biocides) 的溶液。

为防止超浓缩液体组合物的凝胶化，该组合物可以含有聚乙二醇聚合物或聚乙二醇烷基醚聚合物。在本文所使用的聚乙二醇聚合物具有至少 200，一直到约 8,000 的分子量。有用的聚合物包括聚乙二醇

和聚乙二醇甲基醚聚合物，其由 Aldrich 化学公司出售。以重量计，在组合物中聚合物的用量为约 0.1% - 约 5%。以重量计，优选为约 0.5 - 约 1.5%。

已经发现可以用作流变调节剂的又一添加剂是柠檬酸，通常的用量为约 0.05 - 1.0 重量%，优选约 0.1 - 0.6 重量%。

在本发明的组合物中包括任选的共柔软剂例如脂肪醇、甘油单硬脂酸酯或甘油单油酸酯。

可以添加少量通常在织物柔软组合物中使用的其它任选组分以增强本发明液体织物柔软剂组合物 10 的表观或性能特性。这种形式的典型组分包括，但是不局限于着色剂，例如染料或颜料、上蓝剂和杀菌剂。

织物柔软剂组合物，无论浓缩的或稀释的形式，必须容易被最终的用户进行倾倒。所以，通常消费者所使用的产品粘度应当不超过约 500 厘泊，优选不超过 250 厘泊。在本文中所使用的，除非另有说明，粘度是在 25℃ (22-26℃) 使用 Brookfield RVT D 数字粘度计以转子 # 2，在 50 rpm 下测定的。

浓缩组合物可以被稀释，通常以 4: 1 或更多，优选最高达到约 8: 1 或甚至 10: 1 进行稀释。可以制备具有最高达到约 25 重量%的柔软剂的浓缩产物，并且在延长的时间周期内能够保持可倾倒性和抵抗相分离的稳定性或悬浮粒子的附聚。

### 20 实施例 1

对含有本发明的织物柔软剂组合物 (组合物 1) 以及含有不在本发明范围内的常规酯化季铵化合物的相应组合物 (组合物 2) 进行粘度测定。

25 如表 1 所示，组合物 1 含有 Esterquat A, 本发明的酯化季铵，其特征在于具有约 34% 单酯、约 56% 双酯和约 10% 三酯的分布 (以干燥样品的重量计，归一化%)。

30 组合物 2 含有 Esterquat B, 在本发明之外的酯化季铵，其特征在于具有约 21% 单酯、约 61% 双酯和约 18% 三酯化合物的分布 (以干燥样品的重量计，归一化%)。

表 1

配方 % w/w	1	2
水	适量	适量
Esterquat A (在异丙醇中 90%活性物)	4.5	0
Esterquat B (在异丙醇中 90%活性物)	0	4.5
乳化剂 <sup>(1)</sup>	0.1	0.1
香料	0.33	0.33
螯合剂 <sup>(2)</sup>	0.05	0.05
防腐剂	0.063	0.063
阳离子增稠剂	0.175	0.175

<sup>(1)</sup> Synperonic A20 - 每摩尔醇含有 20 摩尔 EO 的乙氧基化 C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub> 脂肪醇

<sup>(2)</sup> Dequest 2000

- 5 使用 Brookfield RVT 粘度计 (50 rpm, 转子 # 2) 进行粘度测定。在宽范围的温度下, 6 个星期的老化后, 测定老化样品的粘度。所得结果示于下面的表 2 中。

表 2

6 周老化之后织物柔软组合物的粘度 (以厘泊计)。

温度	组合物	
	1	2
4℃	280	476
RT	237	318
35℃	272	488
43℃	344	711
49℃	644	2000

- 10 基于表 2, 在宽范围的温度下本发明组合物 (组合物 1) 显示出显著的较稳定的粘度分布。