



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1942573 B

(45) 授权公告日 2011.04.06

(21) 申请号 200580011296.6

(22) 申请日 2005.04.14

(30) 优先权数据

60/562,849 2004.04.16 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.10.13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/012535 2005.04.14

(87) PCT申请的公布数据

WO2005/105970 EN 2005.11.10

(73) 专利权人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 P · F · A · 德尔普朗克

J · P · 布蒂克 S · 夏拉

C · L · 希茨

J · C · T · R · 比凯特圣劳伦特

H · R · G · 德努特

(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 陈平

(51) Int. Cl.

C11D 3/37(2006.01)

C11D 3/00(2006.01)

C11D 17/00(2006.01)

C11D 3/386(2006.01)

C11D 3/50(2006.01)

(56) 对比文件

WO 0218528 A1,2002.03.07, 全文 .

US 5091105 A,1992.02.25, 全文 .

US 2002182161 A1,2002.12.05, 权利要求  
1-12 ; 实施例 .

EP 1076129 A2,2001.02.14, 全文 .

EP 0300525 A,1989.01.25, 全文 .

US 2001000467 A1,2001.04.26, 权利要求  
1-7 ; 实施例 1.

WO 9201773 A,1992.02.06, 第 2 页 27-38 行,  
第 8 页 1-15 行, 实施例 .

US 4639321 A,1987.01.27, 第 2 栏 20 行 - 第 3  
栏 26 行, 第 6 栏第 23-45 行和实施例 X.

审查员 李伟

权利要求书 4 页 说明书 23 页

(54) 发明名称

包含作为织物护理剂的硅氧烷掺合物的液体  
衣物洗涤剂组合物

(57) 摘要

本发明涉及含水液体衣物洗涤剂组合物, 所  
述组合物可用于清洁织物并赋予用其洗涤的织物  
织物护理有益效果。所述组合物包含 (A) 至少一  
种去污表面活性剂; (B) 硅氧烷掺合物液滴, 所  
述硅氧烷掺合物包括含氮的氨基和铵基官能化聚  
硅氧烷和无氮的未官能化聚硅氧烷; 和 (C) 至少  
一种附加的非硅氧烷洗涤助剂, 所述洗涤助剂选  
自去污酶、染料转移抑制剂、荧光增白剂、抑泡  
剂, 以及它们的组合。硅氧烷掺合物中的官能化  
聚硅氧烷组分具有较低的反应性 / 可固化基团含  
量, 即小于 30% 摩尔, 其氮含量按重量计范围  
为 0.05% 至 0.30%, 并且粘度范围为 0.00002m<sup>2</sup>/s  
至 0.2m<sup>2</sup>/s。无氮未官能化聚硅氧烷物质的粘度

范围为 0.01m<sup>2</sup>/秒至 2.0m<sup>2</sup>/秒。硅氧烷掺合物优  
选可用于预先形成乳液中, 所述预先形成乳液可  
被加入到洗涤剂组合物余量中以形成硅氧烷掺合  
物液滴, 所述液滴可分散于洗涤剂组合物中。

1. 一种含水液体衣物洗涤剂组合物,所述组合物适用于清洁织物并赋予使用所述组合物洗涤的织物各种织物护理有益效果,所述组合物包含:

A) 至少一种表面活性剂,所述表面活性剂选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、两性表面活性剂,以及它们的组合;

B) 硅氧烷物质掺合物液滴,所述掺合物包含:

i) 包含氨基或铵基的官能化聚硅氧烷物质,所述聚硅氧烷物质:

a) 已通过一种方法制得,所述方法内在地在制得的所述官能化聚硅氧烷物质中留下了可固化/反应性基团;

b) 具有小于 30%的包含可固化/反应性基团的硅原子与不含反应性/可固化基团的末端硅原子的摩尔比;

c) 具有按重量计 0.05%至 0.30%的氮含量;和

d) 具有在 20°C下 0.00002m<sup>2</sup>/s 至 0.2m<sup>2</sup>/s 范围内的粘度;和

ii) 无氮未官能化聚硅氧烷物质,所述聚硅氧烷物质具有 0.01m<sup>2</sup>/s 至 2.0m<sup>2</sup>/s 的粘度,并且具有一定的含量,使得在所述掺合物中官能化聚硅氧烷物质与未官能化聚硅氧烷物质的重量比率在 100:1 至 1:100 的范围内;和

C) 至少一种附加的非硅氧烷洗涤助剂,所述洗涤助剂选自去污酶;染料转移抑制剂、荧光增白剂、抑泡剂,以及它们的组合。

2. 如权利要求 1 所述的液体衣物洗涤剂组合物,其中所述官能化聚硅氧烷物质已通过下述方法制得,所述方法包括含氮烷氧基硅烷和/或烷氧基硅氧烷原料的水解,和这些水解原料的催化平衡和缩合;并且具有的包含可固化/反应性基团的硅原子与不含反应性/可固化基团的末端硅原子的摩尔比小于 20%。

3. 如权利要求 1 所述的液体衣物洗涤剂组合物,其中所述组合物包含:

A) 按重量计 5%至 80%的阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂或它们的组合;

B) 按重量计 0.05%至 10%的所述可混溶的硅氧烷掺合物;和

C) 按重量计至少 20%的水和按重量计 0.0001%至 2%的酶组分和/或按重量计 0.01%至 10%的染料转移剂和/或按重量计 0.01%至 2%的荧光增白剂和/或按重量计 0.01%至 15%的抑泡剂。

4. 如权利要求 1 所述的液体洗涤剂组合物,其中所述官能化聚硅氧烷物质具有的包含羟基和/或烷氧基的硅原子与不包含羟基或烷氧基的末端硅原子的摩尔比小于 1.0%。

5. 如权利要求 1 所述的液体衣物洗涤剂组合物,其中所述官能化聚硅氧烷具有的分子量在 2,000 至 100,000 的范围内。

6. 如权利要求 1 所述的液体衣物洗涤剂组合物,其中在所述硅氧烷掺合物中官能化聚硅氧烷与未官能化聚硅氧烷的重量比率在 1:20 至 1:1 的范围内。

7. 如权利要求 1 所述的液体衣物洗涤剂组合物,其中所述硅氧烷掺合物与乳化剂和水组合并预先形成水包油乳液,所述乳液适于作为所述洗涤剂组合物的单独组分来加入。

8. 如权利要求 7 所述的液体衣物洗涤剂组合物,其中所述乳液中包含按所述乳液的重量计 5%至 60%的所述硅氧烷掺合物。

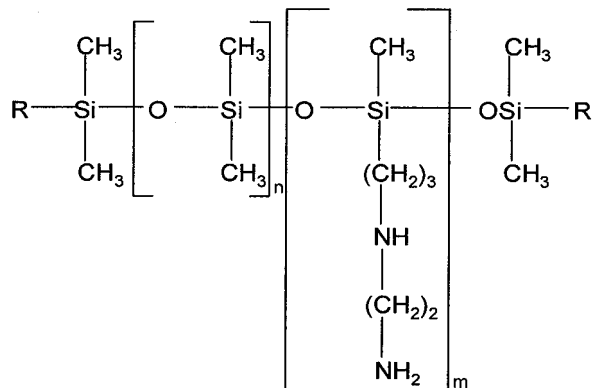
9. 如权利要求 7 所述的液体衣物洗涤剂组合物,其中在所述乳液中硅氧烷掺合物与乳化剂的重量比率在 200:1 至 1:1 的范围内,并且硅氧烷掺合物与水的重量比率在 1:50

至 10 : 1 的范围内。

10. 如权利要求 7 所述的液体衣物洗涤剂组合物,其中用于形成所述乳液的乳化剂选自脂肪醇乙氧基化物、烷基多葡萄糖苷、乙氧基化和未乙氧基化的脱水山梨糖醇酯、乙氧基化和未乙氧基化的脂肪酸酯、乙氧基化和未乙氧基化的脂肪胺和脂肪酰胺、乙氧基化甘油酯和多烷氧基化的聚硅氧烷。

11. 如权利要求 1 所述的液体衣物洗涤剂组合物,其中所述组合物中的所述硅氧烷掺合物液滴的中值粒度在 0.5 至 300 微米的范围内。

12. 如权利要求 1 所述的液体衣物洗涤剂组合物,其中所述硅氧烷掺合物中的所述官能化聚硅氧烷包括具有以下化学式的氨基聚硅氧烷:



其中 R 独立地选自 C<sub>1</sub> 至 C<sub>4</sub> 烷基、羟基烷基以及它们的组合,并且其中 n 为 49 至 1299 的数;m 为 1 至 50 的整数,n 和 m 之和为 50 至 1300 的数。

13. 如权利要求 10 所述的液体衣物洗涤剂组合物,其中所述氨基聚硅氧烷具有按重量计 0.10% 至 0.25% 的氮含量,并且具有 0.001m<sup>2</sup>/s 至 0.1m<sup>2</sup>/s 的粘度。

14. 如权利要求 1 所述的液体衣物洗涤剂组合物,其中所述组合物包含形成凝聚层的聚合物和 / 或阳离子沉积助剂。

15. 如权利要求 1 所述的液体衣物洗涤剂组合物,其中所述未官能化聚硅氧烷为聚二甲基硅氧烷并且具有 0.5m<sup>2</sup>/s 至 1.0m<sup>2</sup>/s 范围内的粘度。

16. 一种硅氧烷基织物护理剂的水包油乳液,所述乳液适于掺入到含水液体衣物洗涤剂组合物中,所述乳液包含:

A) 按乳液的重量计 5% 至 60% 的可混溶硅氧烷物质掺合物,所述掺合物包含:

i) 包含胺基或铵基的官能化聚硅氧烷物质,所述聚硅氧烷物质:

a) 已通过下述方法制得,所述方法内在地在制得的所述官能化聚硅氧烷物质中留下了可固化 / 反应性基团;

b) 具有小于 30% 的包含可固化 / 反应性基团的硅原子与不含反应性 / 可固化基团的末端硅原子的摩尔比;

c) 具有按重量计 0.05% 至 0.30% 的氮含量;和

d) 具有在 20°C 下 0.00002m<sup>2</sup>/s 至 0.2m<sup>2</sup>/s 范围内的粘度;和

ii) 无氮未官能化聚硅氧烷物质,所述聚硅氧烷物质具有 0.01m<sup>2</sup>/s 至 2.0m<sup>2</sup>/s 的粘度并且具有一定的含量,使得在所述掺合物中官能化聚硅氧烷物质与未官能化聚硅氧烷物质的重量比率在 100 : 1 至 1 : 100 的范围内;和

B) 含有一定量的乳化剂,使得硅氧烷掺合物与乳化剂的重量比率在 200 : 1 至 1 : 1 的范围内 ;和

C) 含有一定量的水,使得硅氧烷掺合物与水的重量比率在 1 : 50 至 10 : 1 的范围内 ;  
其中所述硅氧烷掺合物以液滴的形式分散于所述乳液中,所述液滴的中值粒径在 0.5 至 300 微米的范围内。

17. 一种含水液体衣物洗涤剂组合物,所述组合物适于清洁织物并赋予使用所述组合物洗涤的织物各种织物护理有益效果,所述组合物包含至少 4% 的水,和 :

A) 至少 5% 的至少一种表面活性剂,所述表面活性剂选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、两性表面活性剂,以及它们的组合 ;

B) 0.01% 至 10% 的可高度混溶硅氧烷物质的掺合物液滴,所述掺合物包含 :

含有胺基或铵基的官能化聚硅氧烷物质,所述聚硅氧烷物质具有的氮含量范围为 0.001% 至 0.5%,并且可固化 - 反应性基团含量表示为包含可固化 - 反应性基团的硅原子与不包含可固化 - 反应性基团的末端硅氧烷原子的摩尔比,所述摩尔比不大于 0.3 ;

无氮未官能化聚硅氧烷物质,所述聚硅氧烷物质具有 0.01m<sup>2</sup>/s 至 2.0m<sup>2</sup>/s 的粘度,并且具有一定的含量,使得在所述掺合物中官能化聚硅氧烷物质与未官能化聚硅氧烷物质的重量比率在 1 : 1.1 至 1 : 1000 的范围内 ;和

C) 0.00001 至 0.1% 的芳香化合物,所述芳香化合物选自香料醛和酮 ;和

D) 至少 0.1% 的液体衣物洗涤剂助剂,所述助剂选自一种或多种以下物质 :

- 按重量计 1% 至 80% 的洗涤剂助剂、螯合剂或它们的混合物 ;

- 按重量计 0.0001% 至 2% 的去污酶组分 ;

- 按重量计 0.01% 至 10% 的染料转移剂 ;

- 0.0001% 至 1% 的预混合硅氧烷 / 二氧化硅消泡剂 ;和

- 0.00001% 至 0.5% 的无污染性染料或颜料 ;和

- 0.000001% 至 0.2% 的荧光增白剂。

18. 如权利要求 17 所述的液体衣物洗涤剂组合物,其中所述香料醛选自以下的一种或多种 :己醛、庚醛、辛醛、壬醛、3,5,5- 三甲基己醛、癸醛、十一烷醛、十二烷醛、壬烯醛、癸烯醛 ( 癸烯醛 -4- 反式 )、十一碳烯醛 ( 异 C11 醛,10- 十一碳烯醛 )、壬二烯醛、2,6,10- 三甲基 -9- 十一碳烯醛、2- 甲基十一烷醛、香叶醛、橙花醛、香茅醛、二氢香茅醛、2,4- 二甲基 -3- 环己烯基 -1- 醛、2- 甲基 -3-(4- 异丙基苯基) 丙醛、2- 甲基 -3-(4- 叔丁基苯基) 丙醛、2- 甲基 -3-(4-(2- 甲基丙基) 苯基) 丙醛、茴香醛、2- 甲基 -4-(2,6,6- 三甲基 -2(1)- 环己 -1- 烯基) 丁醛、3-(3- 异丙基苯基) 丁醛、2,6- 二甲基庚烯醛、4- 甲基苯基乙醛、1- 甲基 -4-(4- 甲基戊基) -3- 环己烯醛、丁基肉桂醛、戊基肉桂醛、己基肉桂醛、4- 甲基 - $\alpha$ - 戊基肉桂醛、 $\alpha$ -2,2,3- 四甲基 -3- 环戊烯基 -1- 丁醛 ( 檀香醛 )、异己烯基四氢苯甲醛、香茅氧基乙醛、美乐馥醛、新铃兰醛、2- 甲基 -3-( 对甲氧基苯基) 丙醛、1,2,3,4,5,6,7,8- 八氢 -8,8- 二甲基 -2- 萘甲醛、对乙基 - $\alpha$ ,  $\alpha$ - 二甲基氢化肉桂醛、二甲基癸二烯醛、 $\alpha$ - 甲基 -3,4-( 亚甲氧基 ) 氢化肉桂醛、异环柠檬醛、甲基肉桂醛、甲基辛醛 ;并且其中所述香料酮选自以下的一种或多种 : $\alpha$ - 二氢大马酮、 $\beta$ - 二氢大马酮、 $\delta$ - 二氢大马酮、大马烯酮、 $\beta$ - 二氢紫罗兰酮、香叶基丙酮、苜蓿基丙酮、 $\beta$ - 紫罗兰酮、 $\alpha$ - 紫罗兰酮、 $\gamma$ - 甲基紫罗兰酮、甲基庚烯酮、2-(2-(4- 甲基 -3- 环己烯 -1- 基) 丙基) 环戊酮、5- 环十六烯 -1- 酮、6,7- 二

氢 -1,1,2,3,3, - 五甲基 -4(5H) - 茛酮、庚基环戊酮、己基环戊酮、7- 乙酰基 -1,2,3,4,5,6,7,8- 八氢 -1,1,6,7- 四甲基萘、2- 乙酰基 -1,2,3,4,5,6,7,8- 八氢 -2,3,8,8- 四甲基萘、甲基柏木酮、二氢茉莉酮酸甲酯。

## 包含作为织物护理剂的硅氧烷掺合物的液体衣物洗涤剂组合物

### 发明领域

[0001] 本发明涉及液体衣物洗涤剂组合物,该组合物包含作为织物护理剂的官能化硅氧烷物质。

[0002] 发明背景

[0003] 当消费者洗涤织物时,他们不仅需要优异的清洁效果,还试图可通过洗涤过程赋予优异的织物护理有益效果。可通过以下一种或多种有益效果来举例说明所赋予的上述织物护理有益效果:减少、预防或去除褶皱;改善织物柔软性、织物感或衣物形状保持或复原;改善弹性;易于熨烫有益效果;颜色护理;抗磨蚀;防起球;或上述有益效果的任何组合。既可提供织物清洁性能又可提供额外织物护理效果如织物软化有益效果的洗涤剂组合物被称为“2合1”洗涤剂组合物和/或“通过洗涤软化”的组合物。

[0004] 由于阴离子去污表面活性剂和许多阳离子织物护理剂如季铵织物软化剂在液体洗涤剂组合物中的不相容性,洗涤剂工业已配制出可供选择的组合物,该组合物利用性质上无需为阳离子的织物护理剂。上述可供选择的织物护理剂的一种类型包括硅氧烷,即基于聚硅氧烷的物质。硅氧烷物质包括未官能化类型如聚二甲基硅氧烷(PDMS),和官能化硅氧烷,并且可在洗涤过程的洗涤循环期间沉积到织物上。上述沉积的硅氧烷物质可为其上沉积有上述硅氧烷物质的织物提供多种有益效果。上述有益效果包括列于上文的那些。

[0005] 未官能化硅氧烷虽然具有与洗涤剂的良好相容性,但它们也具有缺点。当将上述未官能化硅氧烷直接施用到纺织品上时,它们可提供优异的织物护理有益效果,然而已发现它们在液体衣物洗涤剂中无法有效地起作用。这是个复杂的问题,其包括:表面活性剂存在下的不充分沉积、不令人满意的分散、乳液稳定性不足以及其它因素。若上述未官能化物质未能有效沉积,则大部分硅氧烷在洗涤结束时流失到排水中,而不是均匀一致地沉积在织物如正在洗涤的衣物上。

[0006] 尤其可提供所需沉积和织物亲和性改善的一类特殊硅氧烷包括官能化的含氮硅氧烷。它们是这样的物质,其中聚硅氧烷链中硅原子的有机取代基包含一个或多个氨基和/或季铵部分。本文中的术语“氨基”和“铵”通常是指至少有一个共价键合于聚硅氧烷链或在聚硅氧烷链中共价键合的取代或未取代的氨基或铵部分,并且所述共价键不是 Si-N 键,如以下部分: $-\text{[Si]}-\text{O}-\text{CR}'_2-\text{NR}_3$ ,  $-\text{[Si]}-\text{O}-\text{CR}'_2-\text{NR}_3-\text{[Si]}-\text{OCR}'_2-\text{N}^+\text{R}_4$ ,  $-\text{[Si]}-\text{OCR}'_2-\text{N}+\text{HR}_2-\text{[Si]}-\text{O}-\text{CR}'_2-\text{N}+\text{HR}_2-\text{[Si]}-\text{CR}'_2-\text{NR}_3$ , 等等,其中  $-\text{[Si]}-$  代表聚硅氧烷链中的一个硅原子。作为织物护理剂和织物处理剂的氨基和铵官能化的硅氧烷被描述于,例如, EP-A-150, 872; EP-A-577, 039; EP-A-1, 023, 429; EP-A-1, 076, 129; 和 WO 02/018528 中。

[0007] 像这样的官能化含氮硅氧烷其本身可被用于赋予一定程度的织物护理有益效果。然而,上述官能化硅氧烷同样具有缺点。例如,已知它们可与洗涤剂组分发生化学反应。反应的机理虽未得到很好的证明,但大体上包括氨基官能团自身的反应,以及存在于上述官能化聚合物中的可固化基团的反应。在洗涤剂中成功包括反应性或可固化硅氧烷而没有稳定性问题,这种设计在可能性上是矛盾的。一方面,有些参考文献提出含有可固化或反应性

部分的必要性。另一方面,有些参考文献提出在各种清洁组合中避免含有任何反应性部分(在此文中包括铵或氨基官能团)的必要性。

[0008] 可用作织物护理剂的官能化含氮硅氧烷物质可由氮取代的烷氧基硅烷或烷氧基硅氧烷作为原料来制得。(参见,例如,EP-A-269,886 和 US-A-6,093,841 中公开的方法。)上述制备可涉及原料的水解,随后与未官能化硅氧烷催化平衡和缩合。根据所涉及的方法和所用的条件,在上述反应产物中,所得氨基或铵官能化的硅氧烷将在硅氧烷链的硅原子上(且尤其是在末端硅原子上)包含反应性基团。上述反应性基团可包括原本存在于硅烷和硅氧烷原料上的-H、-OH和-OR部分。根据技术发展水平,目前不可能预知何种整体结构、且具体地讲反应性基团的何种含量,适用于可稳定而有效提供织物护理有益效果的液体衣物洗涤剂组合中。然而,迫切需要解决这个问题,以可运用如上所述的适用于生产的合成路线,提供改善的织物护理洗涤剂。

[0009] 从官能化硅氧烷最终产品中除去反应性基团的方法可用于使那些最终产品成为“非反应性的”。然而,需要将上述附加方法仅控制在良好液体洗涤剂织物护理有益效果性能和稳定性所需的最低程度上,否则该方法是不经济和昂贵的。目前,已在结构和参数如氮含量和反应性基团含量方面,解决了确定硅氧烷可混掺合物恰当组成的问题,使得可选择优选的织物护理液体衣物洗涤剂。

[0010] 现已确定,当所得官能化硅氧烷物质在液体洗涤剂组合中用作或部分用作织物护理剂时,剩余反应性基团在何种浓度下将会产生问题。使用包含这些反应性基团浓度的硅氧烷会造成官能化硅氧烷自身的钝化和/或液体洗涤剂组合中其它组分的失活。在液体洗涤剂中使用具有显著含量反应性基团的官能化硅氧烷还会在液体洗涤剂产品储存期间导致较高分子量、较高粘度或不可分散的聚合物的形成,并且这由此导致织物护理有益效果立即或在储存期间随着时间的流逝而大幅降低或甚至丧失。

[0011] 现已发现,通过在液体衣物洗涤剂产品中使用优选可混溶硅氧烷的硅氧烷掺合物液滴可消除或最大程度上减轻上述问题,所述硅氧烷包括某些氨基和铵官能化的硅氧烷物质与某几种未官能化聚硅氧烷的组合。所用的氨基和铵官能化的硅氧烷是以其中某些类型反应性部分含量最小化的方式制得的那些。这些所选的氨基和铵官能化的硅氧烷还是具有特定胺和/或铵官能度余量的那些,以氮含量和硅氧烷粘度并优选分子量来定量。不受理论的限制,氮含量与获得官能化和未官能化硅氧烷以及这两者协同掺合物组合的可混溶性能力具有重要的关联。此外,虽然所需反应性基团的含量很低,但它们不必为零。据信,这至少部分是由于未官能化硅氧烷具有使官能化硅氧烷免于和洗涤剂组合中其它组分发生相互作用的能力。

[0012] 因此,本发明提供了多种优点。第一,获得了具有优异织物护理有益效果(尤其是柔软性和手感)的改善的含水液体衣物洗涤剂。第二,避免了硅氧烷用量的浪费。第三,以合适的量使用较昂贵和复杂的官能化硅氧烷。第四,对于它们指定的工业用途而言,该组合物是稳定和有效的。其它优点包括该组合物不会使白色纺织品变黄,此外它们不会在衣物上造成不均匀沉积或导致不可接受的视觉的效果。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明涉及含水的(如按重量计包含超过4%的水)液体衣物洗涤剂组合物,其适用于清洁织物并赋予使用上述组合物的所洗织物以织物护理有益效果。上述组合物包括:

[0015] (A) 至少一种去污表面活性剂,其选自阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、两性表面活性剂,以及它们的组合;

[0016] (B) 硅氧烷物质掺合物液滴,其中所述掺合物包含氨基和 / 或铵官能化的聚硅氧烷,以及无氮未官能化聚硅氧烷;和

[0017] (C) 至少一种附加的非硅氧烷洗涤助剂,其选自去污酶;染料转移抑制剂、荧光增白剂、抑泡剂,以及它们的组合。

[0018] 所用特定氨基和 / 或铵官能化的聚硅氧烷物质是通过一定方法制得的那些,所述方法在所制得的官能化聚硅氧烷物质中内在留下了反应性 / 可固化基团。优选地,上述方法包括含氮烷氧基硅烷和 / 或烷氧基硅氧烷原料的水解和这些被水解原料的催化平衡和缩合。虽然用于在所得官能化聚硅氧烷物质中留下反应性 / 可固化基团的方法有一定趋势,但上述物质必须以某种方式被进一步加工,以降低和最小化上述留下的反应性 / 可固化基团的量。实际上,所用的氨基和 / 或铵官能化的聚硅氧烷物质必须具有小于 30% 的含有可固化 / 反应性基团的硅原子与不含反应性 / 可固化基团的末端硅原子的摩尔比。本文中,官能化硅氧烷的合成适合确保适当的可固化 / 反应性基团含量,其理论上可为零,或更经济地其可不为零,而保持较低且相容的含量。上述氨基和 / 或铵官能化聚硅氧烷物质还具有按重量计 0.05% 至 0.30% 的氮含量,和 20°C 下 0.00002m<sup>2</sup>/s 至 0.2m<sup>2</sup>/s 的粘度。

[0019] 形成部分硅氧烷掺合物的无氮未官能化聚硅氧烷物质具有的粘度为 0.01m<sup>2</sup>/s 至 2.0m<sup>2</sup>/s。其含量使得硅氧烷掺合物中官能化硅氧烷与未官能化硅氧烷的重量比率为 100 : 1 至 1 : 100。在官能化硅氧烷的特定氮含量下,官能化硅氧烷和无氮未官能化聚硅氧烷物质优选完全混溶。这使得所得掺合物液滴与任何一种单独的物质相比,可更有效提供织物护理有益效果,如柔软性或在皮肤上的纺织品质感。

[0020] 发明详述

[0021] 本文液体衣物洗涤剂组合物的基本和任选组分以及组合物形态、制备和使用,将更详细地描述如下:在此描述中,除非另外指明,所有浓度和比率均以液体衣物洗涤剂的重量的百分比。本文中某些组合物的百分比,如液体衣物洗涤剂中独立制得的硅氧烷乳剂,同样是按组合构成这些组合物的所有成分重量计的百分比。基本组成如氮百分比 (% N) 是按所涉及硅氧烷重量计的百分比。

[0022] 除非另外特别指明,聚合物的分子量是数均分子量。粒度范围是中值粒度。例如,0.1 微米至 200 微米的粒度范围是指具有 0.1 微米下限和 200 微米上限的中值粒度。可通过激光散射技术,使用购自 Coulter Corporation (Miami, Florida, 33196, USA) 的 Coulter LS 230 激光衍射粒度分析仪测定粒度。

[0023] 可使用 Carrimed CSL2 流变仪以 21 秒<sup>-1</sup> 的剪切速率测定粘度。以 m<sup>2</sup>/秒表示的粘度乘以 1,000,000,可得到以厘沱 (cSt) 为单位的换算值。以 cSt 表示的粘度可除以 1,000,000,得到以 m<sup>2</sup>/秒为单位的换算值。此外,使用以下变换可将运动粘度转化为绝对粘度:将以厘沱表示的运动粘度乘以密度 (克/cm<sup>3</sup>),得到以厘泊 (cp 或 cps) 为单位的绝对粘度。

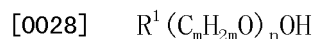
[0024] 本文所有引用文献的相关部分均引入本文以供参考。任何文献的引用不可解释为对其作为本发明现有技术之认可。

[0025] A) 表面活性剂 - 本发明组合物包括至少一种表面活性剂作为一种基本组分,所述

表面活性剂选自阴离子表面活性剂、非离子非离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、两性表面活性剂,以及它们的组合。表面活性剂组分可以在常规洗涤过程(如家用自动洗衣机中进行的那样)期间常规用于实现织物清洁的任何浓度使用。适宜表面活性剂组分的浓度包括按所述组合物的重量计在 5% 至 80%, 优选 7% 至 65%, 并且更优选 10% 至 45% 范围内那些。

[0026] 任何已知用于常规衣物洗涤剂组合物中的去污表面活性剂可被用于本发明组合物中。上述表面活性剂包括例如公开于由 W. M. Linfield, Marcel Dekker 编辑的“Surfactant Science Series”第 7 卷中的那些。适用于本文组合物中的阴离子、非离子、两性离子、两性或混合表面活性剂的非限制性实施例描述于由 M. C. Publishing Co. 公布的 McCutcheon 的“Emulsifiers and Detergents”1989 年鉴,以及美国专利 5, 104, 646 ; 5, 106, 609 ; 3, 929, 678 ; 2, 658, 072 ; 2, 438, 091 ; 和 2, 528, 378 中。

[0027] 优选可用于本发明的阴离子表面活性剂包括烷基苯磺酸和它们的盐,以及烷氧基化或未烷氧基化的烷基硫酸盐物质。上述物质通常在烷基中包含 10 至 18 个碳原子。优选可用于本文的非离子表面活性剂包括醇烷氧基化物非离子表面活性剂。醇烷氧基化物是符合以下通式的物质:

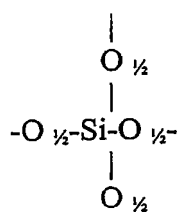


[0029] 其中  $R^1$  是  $C_8-C_{16}$  烷基,  $m$  为 2 至 4, 并且  $n$  为约 2 至 12。优选地,  $R^1$  是烷基, 其可为伯烷基或仲烷基, 包含约 9 至 15 个碳原子, 更优选包含约 10 至 14 个碳原子。优选地, 烷氧基化脂肪醇还可是乙氧基化物, 其每分子包含约 2 至 12 个环氧乙烷部分, 更优选每分子包含约 3 至 10 个环氧乙烷部分。

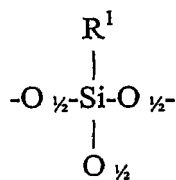
[0030] B) 硅氧烷组分 - 本发明组合物基本上包含某类硅氧烷物质掺合物的液滴。这种硅氧烷物质掺合物包括含有氨基和 / 或铵基的官能化聚硅氧烷物质和无氮未官能化聚硅氧烷物质。(为描述本发明, 术语“聚硅氧烷”和“硅氧烷”在本文中可交替使用。)

[0031] 用于硅氧烷掺合物中的官能化和未官能化聚硅氧烷均是由甲硅烷氧基单元构成的, 所述甲硅烷氧基单元选自以下基团:

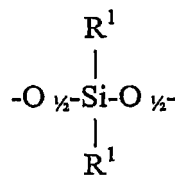
[0032]



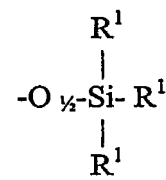
(Q)



(T)



(D)



(M)

[0033] 其中  $R^1$  取代基代表彼此间相同或不同的有机基团。在本文所用的含有氨基或铵基的官能化聚硅氧烷中,  $R^1$  基团中至少有一个基本包含氨基或季胺部分形式的氮原子, 并且可任选额外包含酰胺部分形式的氮原子, 以形成氨基 - 酰胺。在本文所用的未官能化聚硅氧烷中,  $R^1$  基团中没有被氨基或季胺部分形式的氮原子取代。

[0034] 每种类型聚硅氧烷中的  $R^1$  基团与更具体定义于下文用于描述各类聚硅氧烷物质的一个或多个附加通式中的那些相对应。然而, 用于此几种甲硅烷氧基单元类型的这些 Q、

T、D 和 M 命名可被用于描述官能化聚硅氧烷的制备,所述制备采用的方式使这些官能化物质中的反应性基团含量最小化。这些 Q、T、D 和 M 命名还可被用于描述这些物质制备中的 NMR 监测,以及使用 NMR 技术来确定和确认反应性基团的浓度。

[0035] (b1) 官能化聚硅氧烷 :

[0036] 对本发明目的而言,官能化硅氧烷是分子的聚合混合物,每种分子具有直链、梳状或支链结构,包含重复 SiO 基团。所述分子包含含有至少一个氮原子的官能化取代基,所述氮原子非直接与硅原子键合。本发明组合物中选用的官能化硅氧烷包括氨基官能化硅氧烷,即,存在包含至少一个伯胺、仲胺或叔胺的硅氧烷分子。对本发明目的而言,季铵化氨基官能化硅氧烷,即季铵硅氧烷,也可包括在官能化硅氧烷的定义中。氨基可以任何已知的方式来改性、受阻或嵌段,所述方式可预防或减轻当例如使用氮含量过高的物质时,氨基硅氧烷织物护理剂致使其所处理织物变黄的已知事实。

[0037] 硅氧烷掺合物中的官能化硅氧烷组分通常为直链或支链聚硅氧烷化合物,其在侧基中包含氨基或铵基(即,氨基或铵基存在于具有 D 或 T 指定通用结构的基团中),或在链末端包含氨基或铵基(即,氨基或铵基存在于具有 M 指定通用结构的基团中)。此外,在上述官能化硅氧烷中,包含可固化/反应性基团的硅原子与不含可固化/反应性基团的末端硅原子的摩尔比(如包含羟基和烷氧基的硅原子与不包含羟基或烷氧基的末端硅原子的摩尔比),为 0% 至不超过 30%,即 0.3 摩尔分数。在优选的实施方案中,这包括较低但不为零的含量,其优选小于 20%,更优选小于 10%,更优选小于 5%,还更优选小于 1%。适宜地,用以例如按重量计 20% 的浓度溶于溶剂如氘代氯仿中的纯(未稀释的,尚未配制的)官能化硅氧烷来测定,该反应性基团的低含量为约实际分析检测阈值(核磁共振)至不超过 30%。

[0038] 在本文中,“包含羟基和烷氧基的硅原子”是指所有包含 Si-OH 或 Si-OR 基团的 M、D、T 和 Q 基团。(应注意,在硅原子上包含 -OH 或 -OR 取代基的 D 基团通常包含聚硅氧烷链中的末端 Si 原子。)“不含羟基或烷氧基的末端硅原子”是指既不含 Si-OH 也不含 Si-OR 基团的所有 M 基团。依照本发明,可通过核磁共振(NMR)波谱法,优选通过  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{29}\text{Si-NMR}$  方法,尤其优选通过  $^{29}\text{Si-NMR}$  方法,方便地测定包含羟基和烷氧基的硅原子与不含羟基或烷氧基的末端硅原子的摩尔比。依照本发明,包含羟基和烷氧基的硅原子与不含羟基或烷氧基的末端硅原子的摩尔比对应于  $^{29}\text{Si-NMR}$  中相应信号的积分比。

[0039] 例如,对于具有下文化学式 B 结构且其中  $\text{R}^1 =$  甲基、氨丙基和甲氧基的官能化硅氧烷而言,可通过下述化学位移处的信号积分比率(I)来确定本文所用的摩尔比:

[0040]  $-11\text{ppm}(\text{D-OH} = (\text{CH}_3)_2(\text{HO})\text{SiO}-)$ ,

[0041]  $-13\text{ppm}(\text{D-OMe} = (\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{O})\text{SiO}-)$  和

[0042]  $7\text{ppm}(\text{M} = (\text{CH}_3)_3\text{SiO}-)$ 。

[0043] 因此比率 =  $(I_{-11\text{ppm}} + I_{-13\text{ppm}}) / I_{7\text{ppm}} \times 100\%$ 。(对于本发明目的而言,此摩尔比表示为百分比,称为官能化硅氧烷中可固化/反应性基团的百分含量。)

[0044] 对于其它烷氧基如乙氧基而言,可据此指认  $^{29}\text{Si-NMR}$  中的信号。对于不同取代的甲硅烷氧基单元,NMR 技术人员能够易于指认相应的化学位移。除了  $^{29}\text{Si-NMR}$  方法以外,还可使得用  $^1\text{H-NMR}$  方法。一套适宜的 NMR 条件、步骤和参数描述于下文实施例中。还可使用红外光谱方法。

[0045] 依照本发明还优选的是,不仅包含羟基和烷氧基的硅原子与不含羟基或烷氧基的末端硅原子的摩尔比小于 20%,而且带有反应性基团的所有硅原子与无反应性 M 基团的摩尔比也小于 20%。本发明上下文中的界值 0%是指包含反应性基团的硅原子优选不会再被适宜的分析方法如 NMR 波谱法或红外光谱方法检测出来。应当注意,根据官能化硅氧烷物质的制备方法,不含反应性基团或含有非常有限量反应性基团,不是仅根据具有不含上述反应性基团的化学结构而自动得出的。相反,通过改进这些物质的合成方法,如本文所提供的方法,实际确保反应性基团的含量必须为规定含量。

[0046] 在本发明上下文中,无反应性的链端 M 基团代表在本文洗涤剂制剂环境下不能够形成共价键的结构,致使所形成物质无法增加分子量。在上述无反应性结构中,取代基 R<sup>1</sup> 包括,例如, Si-C- 连接的烷基、链烯基、炔基和芳基,其任选可被 N、O、S 和卤素取代。所述取代基优选为 C<sub>1</sub> 至 C<sub>12</sub> 烷基,如甲基、乙基、乙烯基、丙基、异丙基、丁基、己基、环己基和乙基环己基。

[0047] 在本发明上下文中,具有可固化 / 反应性基团的 M、D、T 和 Q 结构具体是指和表示不包含氨基或季氮部分的结构,并且在本文洗涤剂制剂环境下能够形成共价键从而获得分子量增加的物质。在上述结构中,最主要的可固化 / 反应性单元是所提及的 Si-OH 和 SiOR 单元,并且还可进一步包括环氧基团和 / 或  $\equiv$  SiH 和 / 或酰氧甲硅烷基,和 / 或 Si-N-C- 连接的甲硅烷氨基和 / 或 Si-N-Si- 连接的硅氮烷。包含烷氧基的硅单元的实施例是以下基团:  $\equiv$  SiOCH<sub>3</sub>,  $\equiv$  SiOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $\equiv$  SiOCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $\equiv$  SiOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 和  $\equiv$  SiOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>。酰氧甲硅烷基的实施例是  $\equiv$  SiOC(O)CH<sub>3</sub>。甲硅烷氨基的实施例是  $\equiv$  SiN(H)CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, 而硅氮烷单元的实施例是  $\equiv$  SiN(H)Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>。

[0048] 上述含于例如洗涤剂制剂中的可固化 / 反应性基团的主要反应(该反应可导致官能化硅氧烷分子量不合要求增加)是缩合和消去,继而形成官能化硅氧烷中原本不存在的新 SiOSi 键。可供选择地,据信例如在洗涤剂制剂中,可与非挥发性多羟基化合物、多羧基化合物或它的盐、磺酸或它的盐、单烷基硫酸盐、单烷基醚硫酸盐、羧酸或它的盐以及碳酸盐发生强烈的交互作用,导致氨基硅氧烷与上述反应性基团(具体地讲如 Si-OH 和 SiOR 基团)发生不受控制的反应或相互作用,致使形成分子量增加的物质。这并不是本发明上下文中主要化学反应或交互作用的确切性质。相反,实际情况是,如果包含反应性 / 可固化基团的硅原子与不含反应性 / 可固化基团的硅原子的摩尔比(即,包含羟基和烷氧基的硅原子与不包含羟基或烷氧基的末端硅原子的摩尔比)大于指定的界值,例如在洗涤剂基质中经历较长的时间,则会发生这种致使由氨基和 / 或胺聚硅氧烷所提供的织物有益效果降低的转化。

[0049] 本文所用的且具有所需量反应性基团的官能化硅氧烷可由以下方法制得,所述方法涉及:

[0050] i) 烷氧基硅烷或烷氧基硅氧烷的水解;

[0051] ii) 催化平衡和缩合;和

[0052] iii) 从反应体系中移除缩合产物,例如使用夹带剂如惰性气流。

[0053] 使用这种水解 / 平衡相结合的方法,例如,一方面可由有机官能化烷氧基硅烷或烷氧基硅氧烷,另一方面可由未官能化烷氧基硅烷或烷氧基硅氧烷来制得本文的官能化硅氧烷。代替有机官能化烷氧基硅烷或未官能化烷氧基硅烷,在硅上包含可水解基团的其它

硅烷,如例如烷氨基硅烷、烷基硅氮烷、烷基羧基硅烷、氯硅烷等,可用水解 / 平衡相结合的方法来处理。

[0054] 根据这种制备方法,一开始可以适宜的比率和量使氨基官能化的烷氧基硅烷、水、包含 M、D、T 和 Q 单元的相应硅氧烷以及碱性平衡催化剂彼此混合。然后,在恒速充分搅拌下,加热至 60°C 至 230°C。从烷氧基硅烷中分离出醇,继而逐步分离出水。通过在高温下和 / 或通过施加真空来实施反应步骤,可促进这些挥发性组分以及大量不可取反应性基团缩合产物的移除。

[0055] 为实现增强反应性基团移除的目的,具体地讲是除去硅原子上的羟基和烷氧基(这是基本要求)。已发现,通过一个进一步的工序可使之成为可能,所述工序包括使用夹带剂,从反应混合物中移除可蒸发性的缩合产物如具体地讲是水和醇。依照本发明,可用于制备待用官能化聚硅氧烷的夹带剂是:载气如氮气、低沸点溶剂或低聚硅烷或硅氧烷。优选通过从平衡体系中共沸蒸馏出来,实现可蒸发性的缩合产物的移除。适用于这种共沸蒸馏的夹带剂包括,例如,(常压(1巴)下)沸点为约 40°C 至 200°C 的夹带剂。优选高级醇如丁醇、戊醇和己醇;卤代烃如例如二氯甲烷和氯仿;芳烃如苯、甲苯和二甲苯;或硅氧烷如六甲基二甲硅醚和八甲基环四硅氧烷。所需氨基硅氧烷的制备可用适宜的方法来检测,如 NMR 波谱法或 FTIR 光谱方法,并且当测得反应性基团含量位于本发明所要求范围内时,即可终止。

[0056] 在这种水解 / 平衡方法的一个实施方案中,可在前一步反应中,由卤代烷基、环氧烷基和异氰酸烷酯基官能化的烷氧基硅烷制备所需氨烷基烷氧基硅烷。如果所需的氨烷基烷氧基硅烷没有市售的话,可成功地使用此方法。适宜卤代烷基烷氧基硅烷的实施例是氯甲基甲基二甲氧基硅烷和氯丙基甲基二甲氧基硅烷,环氧烷基烷氧基硅烷的实施例是缩水甘油基丙基甲基二甲氧基硅烷,而异氰酸酯官能化硅烷的实施例是异氰酸丙酯基甲基二甲氧基硅烷和异氰酸丙酯基三乙氧基硅烷。在硅烷或相称硅氧烷阶段,实现氨基官能化化合物的官能化作用也是可能的。

[0057] 氨或包含伯胺基、仲胺基和叔胺基的结构可被用于氨基官能化硅烷和硅氧烷的制备中。二伯胺尤其重要,此处具体地指二伯烷基胺,如 1,6-二氨基己烷和 1,12-二氨基十二烷,并且可使用基于聚环氧乙烷-聚环氧丙烷共聚物的二伯胺,如 D 和 ED 系列中的 Jeffamine<sup>®</sup> (Huntsman Corp.)。伯-仲二胺,如氨乙基乙醇胺,也是优选的。伯-叔二胺,如 N,N-二甲基丙二胺,也是优选的。仲-叔二胺,如 N-甲基哌嗪和二(N,N-二甲基丙基)胺,代表了另外一类优选的胺。三元胺,如三甲胺、N-甲基吗啉和 N,N-二甲基乙醇胺,也是优选的。芳胺,如咪唑、N-甲基咪唑、氨丙基咪唑、苯胺和 N-甲基苯胺,也是可优选使用的。在合成完成后,这些氨烷基烷氧基硅烷可被用于上文所述的水解 / 平衡相结合的方法中。

[0058] 对于水解 / 平衡相结合方法而言可供选择的是,随后还可进行两阶段方法步骤。在单独的第一步中,制备具有高含量氨基的硅氧烷前体。此硅氧烷前体必须基本上不含反应性基团如硅烷醇和烷氧基硅烷基团。使用已述的水解 / 缩合 / 平衡理念,实施这种具有高含量氨基的硅氧烷前体的合成。首先,以适宜的比率和量使较大量的氨基官能化烷氧基硅烷、水和少量包含 M、D、T 和 Q 单元的硅氧烷以及碱性平衡催化剂彼此相互混合。然后,在恒速充分搅拌下,加热至 60°C 至 230°C,并如上文所述从烷氧基硅烷中分离出醇,继而逐步分离出水。可通过适宜的方法,如滴定、NMR 波谱法或 FTIR 光谱方法,测定这种具有高含

量氨基的硅氧烷前体的组成（包括反应性基团的含量）。

[0059] 在单独的第二平衡步骤中，在碱性或酸性催化剂下，由这种具有高含量氨基的硅氧烷前体和包含 M、D、T 和 Q 单元的硅氧烷来制备实际目标产物。依照使反应性基团最终含量最小化的要求，可再次实施如前所述的在高温和 / 或真空下进行共沸蒸馏。这种两阶段方法的主要优点在于随着最终平衡继续进行，基本除去了如水和醇，并且原料中的反应性基团含量很低且已知。与两阶段合成相连接，实施上述氨基硅氧烷的合成是可能的。

[0060] 除了具有所需较低含量的反应性 / 可固化基团外，本文所用的官能化硅氧烷还必须具有按重量计 0.05% 至 0.30% 范围内的胺 / 铵官能度百分比，即氮含量或 % N。更优选地，氮含量按重量计为 0.10% 至 0.25%。可通过常规分析技术如通过直接的元素分析或通过 NMR 来测定氮含量。

[0061] 除了具有指定的可固化 / 反应性基团和氮含量特性外，本文所用的官能化硅氧烷物质还必须具有一定的粘度特性。具体地讲，本文所用的官能化聚硅氧烷物质具有的粘度为  $0.00002\text{m}^2/\text{s}$  (20°C 下为 20 厘沓) 至  $0.2\text{m}^2/\text{s}$  (20°C 下为 200,000 厘沓)，优选  $0.001\text{m}^2/\text{s}$  (20°C 下为 1000 厘沓) 至  $0.1\text{m}^2/\text{s}$  (20°C 下为 100,000 厘沓)，并且更优选  $0.002\text{m}^2/\text{s}$  (20°C 下为 2000 厘沓) 至  $0.01\text{m}^2/\text{s}$  (20°C 下为 10,000 厘沓)。

[0062] 优选的官能化硅氧烷还具有的分子量范围为  $3.3\text{E}-21\text{g}$  至  $1.7\text{E}-19\text{g}$  (2,000Da 至 100,000Da)，优选  $2.5\text{E}-20\text{g}$  至  $8.3\text{E}-20\text{g}$  (15,000Da 至 50,000Da)，最优选  $3.3\text{E}-20\text{g}$  至  $6.6\text{E}-20\text{g}$  (20,000Da 至 40,000Da)，最优选  $4.2\text{E}-20\text{g}$  至  $5.8\text{E}-20\text{g}$  (25,000Da 至 35,000Da)。

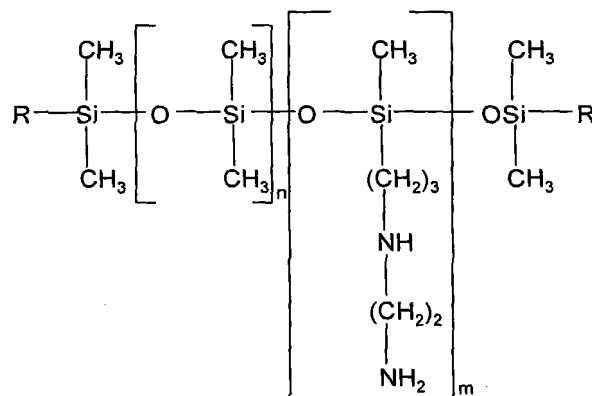
[0063] 优选可用于本发明组合物中的官能化硅氧烷的实施例包括但不限于符合以下通式 (A) 的那些：

[0064]  $(\text{R}^1)_a\text{G}_{3-a}-\text{Si}-(-\text{OSiG}_2)_n-(-\text{OSiG}_b(\text{R}^1)_{2-b})_m-\text{O}-\text{SiG}_{3-a}(\text{R}^1)_a$  (A) 其中 G 是苯基或  $\text{C}_1-\text{C}_8$  烷基，优选甲基；a 为 0 或值为 1 至 3 的整数，优选 0；b 为 0、1 或 2，优选 1；n 是 49 至 1299 的数，优选 100 至 1000，更优选 150 至 600；m 是 1 至 50 的整数，优选 1 至 5；最优选 1 至 3，n 和 m 之和是 50 至 1300 的数，优选 150 至 600； $\text{R}^1$  是符合通式  $\text{C}_q\text{H}_{2q}\text{L}$  的一价基团，其中 q 是值为 2 至 8 的整数，且 L 选自以下基团： $-\text{N}(\text{R}^2)\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}^2)_2$ ； $-\text{N}(\text{R}^2)_2$ ；其中  $\text{R}^2$  是氢、苯基、苄基、羟烷基或饱和烃基，优选  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{20}$  烷基。

[0065] 符合化学式 (A) 的优选氨基硅氧烷示于以下化学式中

[0066] (B)：

[0067]



[0068] 其中 R 独立地选自  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_4$  烷基、羟烷基，以及它们的组合，优选甲基，并且其中 n

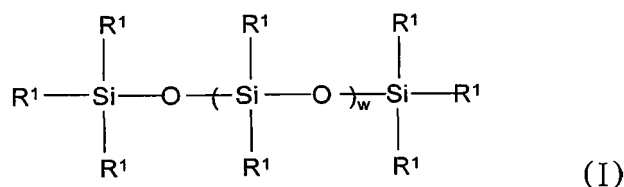
和 m 如上定义。当 R 基团均为甲基时,上述聚合物被称为“三甲基甲硅烷基氨代聚二甲基硅氧烷”。

[0069] b1) 未官能化的硅氧烷 :

[0070] 对于本发明目的而言,未官能化的硅氧烷是包含重复 SiO 基团和由碳、氢和氧组成的取代基的聚合物。因此,本发明组合物中选用的未官能化硅氧烷包括任何非离子非交联无氮非环状的硅氧烷聚合物。

[0071] 优选地,未官能化的硅氧烷选自非离子无氮硅氧烷聚合物,其具化学式 (I) 结构 :

[0072]



[0073] 其中每个 R<sup>1</sup> 独立地选自具有 1 至 20 个碳原子的直链、支链或环状烷基 ;具有 2 至 20 个碳原子的直链、支链或环状链烯基 ;具有 6 至 20 个碳原子的芳基 ;具有 7 至 20 个碳原子的烷基芳基 ;具有 7 至 20 个碳原子的芳烷基和芳基烯基,以及它们的组合,选自具有 1 至 20 个碳原子的直链、支链或环状烷基 ;具有 2 至 20 个碳原子的直链、支链或环状链烯基 ;具有 6 至 20 个碳原子的芳基 ;具有 7 至 20 个碳原子的烷基芳基 ;具有 7 至 20 个碳原子的芳烷基和芳基烯基,并且其中指数 w 具有一定的值,使得无氮硅氧烷聚合物的粘度为 0.01m<sup>2</sup>/s(20℃下为 10,000 厘沲)至 2.0m<sup>2</sup>/s(20℃下为 2,000,000 厘沲),更优选 0.05m<sup>2</sup>/s(20℃下为 50,000 厘沲)至 1.0m<sup>2</sup>/s(20℃下为 1,000,000 厘沲)。

[0074] 更优选地,未官能化硅氧烷选自具有化学式 (I) 结构的直链非离子硅氧烷,其中 R<sup>1</sup> 选自甲基、苯基和苯基烷基,最优选甲基。

[0075] 具有化学式 (I) 结构的无氮硅氧烷聚合物的非限制性实施例包括购自 Dow Corning 的 Silicone 200 流体系列和购自 Bayer AG 的 Baysilone Fluids M 600,000 和 100,000。

[0076] b3) 硅氧烷掺合物

[0077] 官能化和未官能化硅氧烷的掺合物可通过以适宜的所需比率将这两类硅氧烷简单地混合在一起而制得。这两种主要类型的硅氧烷物质的组成如本文所指定的那样时,它们优选为可混溶的液体。接着,在搅拌下,可将硅氧烷掺合物按原样加入到本文洗涤剂组合物中,以在洗涤剂组合物中形成硅氧烷掺合物液滴。

[0078] 通常,在硅氧烷掺合物中,官能化聚硅氧烷物质与未官能化聚硅氧烷物质的重量比率范围为 100 : 1 至 1 : 100。更优选地,掺合物中所含官能化和未官能化硅氧烷的重量比率为 1 : 25 至 5 : 1,甚至更优选 1 : 20 至 1 : 1,并且最优选 1 : 15 至 1 : 2。

[0079] 用于本文洗涤剂组合物中的官能化和未官能化聚硅氧烷的掺合物还优选是“可混溶的”。对于本发明目的而言,当在 100 : 1 至 1 : 100 的宽重量比率范围内混合时,若上述硅氧烷掺合物在 20℃下可充分混合且显示无相分离,则它们是“可混溶的”。

[0080] 可以多种不同的方式,将液体洗涤剂中以液滴形式存在的硅氧烷掺合物加入到液体洗涤剂组合物制剂中,前提条件是这两种主要的硅氧烷在加入到液体洗涤剂组合物余量中之前就已被混合。它们可被“纯粹”地混合以形成掺合物,或更优选地硅氧烷掺合物可作

为“硅氧烷乳剂”而加入到液体洗涤剂中。除非另外指明,本文的“硅氧烷乳剂”是指共混的主要硅氧烷与水以及其它助剂如乳化剂、杀虫剂、增稠剂、溶剂等的组合。硅氧烷乳剂可以是稳定的,在这种情况下它们是有用的商业制品,可在洗涤剂生产设备中实际方便地处理并且可被便利地传送。硅氧烷乳剂也可以是不稳定的。例如,掺合物硅氧烷的暂时性硅氧烷乳剂可在洗涤剂生产设备中由纯硅氧烷制得,并且这种暂时性的硅氧烷乳剂可接着与液体洗涤剂余量混合,前提条件是具有本文指定粒度的液滴分散体最终是基本均匀的。(当涉及液体洗涤剂中成分的百分比时,本文所用的惯例是仅计算组合物“硅氧烷掺合物”部分中的主要硅氧烷,而所有微量组分如乳化剂、杀虫剂、溶剂等,则与制剂中非硅氧烷组分含量的描述合在一起说明。)

[0081] 在本发明的一个优选的实施方案中,用水和乳化剂乳化硅氧烷掺合物以形成乳液,所述乳液可被用作洗涤剂组合物中的独立组分。然后可将上述预先形成水包油乳液加入到其它成分中,以形成本发明的最终液体衣物洗涤剂组合物。

[0082] 硅氧烷掺合物与乳化剂的重量比率通常为 500 : 1 至 1 : 50,更优选 200 : 1 至 1 : 1,并且最优选大于 2 : 1。硅氧烷掺合物在水包油乳液中的浓度按所述乳液的重量计通常为 5% 至 60%,更优选 35% 至 50%。为方便地从硅氧烷生产设备转移到液体洗涤剂生产设备,优选的硅氧烷掺合物乳液将典型地包含这种量的硅氧烷,适宜的转移掺合物的余量是水、乳化剂和微量组分如抑菌剂。在上述组合物中,硅氧烷掺合物与水的重量比率通常为 1 : 50 至 10 : 1,更优选 1 : 10 至 1 : 1。

[0083] 在化学性质和物理性质上可与本发明组合物中所有其它成分相容的任何乳化剂均适用于本发明中,并且通常乳化剂可具有宽范围的 HLB,例如,HLB 为 1 至 100。典型地,乳化剂的 HLB 位于 2 至 20 范围内。阳离子乳化剂、非离子乳化剂以及它们的混合物可用于本发明。乳化剂还可以是硅氧烷乳化剂或非硅氧烷乳化剂。可用的乳化剂还包括两组分和三组分乳化剂混合物。本发明包括这样的实施方案,其中在形成硅氧烷掺合物时,加入了两种乳化剂或三种乳化剂。

[0084] 非离子乳化剂 :

[0085] 适用于本文的一类非离子乳化剂包括“常见的”聚醚烷基非离子乳化剂。这些包括脂肪醇乙氧基化物,如得自 Shell 的 Neodol 23-5 和得自 Sasol 的 Slovasol 458。其它适宜的非离子乳化剂包括:基于烷基多葡萄糖苷的乳化剂,如 1986 年 1 月 21 日公布的 Llenado 的美国专利 4,565,647 中公开的那些,其具有包含 6 至 30 个碳原子,优选 8 至 16 个碳原子,更优选 10 至 12 个碳原子的疏水基团;和多糖,如聚葡萄糖苷,其具有包含 1.3 至 10 个,优选 1.3 至 3 个、最优选 1.3 至 2.7 个糖单元的亲水基团。可使用任何包含 5 或 6 个碳原子的还原糖,如葡萄糖、半乳糖,并且半乳糖基部分可被葡萄糖基部分代替(任选地,疏水基团连接在 2 位、3 位、4 位等位置上,从而得到葡萄糖或半乳糖,而不是葡萄糖苷或半乳糖苷)。糖间的键可以,例如,位于附加糖单元的某个位置与前面糖单元的 2 位、3 位、4 位和 / 或 6 位之间。

[0086] 优选的烷基多苷具有下式:

[0087]  $R^2O(C_nH_{2n}O)_t(\text{糖基})_x$

[0088] 其中  $R^2$  选自烷基、烷基苯基、羟烷基、羟烷基苯基,以及它们的组合,其中烷基包含 6 至 30,优选 8 至 16,更优选 10 至 12 个碳原子;n 为 2 或 3,优选 2;t 为 0 至 10,优选 0;并

且 x 为 1.3 至 10, 优选 1.3 至 3, 最优选 1.3 至 2.7。糖基优选衍生自葡萄糖。为制备这些化合物, 首先形成醇或烷基聚乙氧基醇, 然后与葡萄糖或葡萄糖源反应, 以形成葡糖苷 (连接在 1 位)。然后, 附加的糖基单元以其 1 位与前面糖基单元的 2 位、3 位、4 位和 / 或 6 位 (优选主要与 2 位) 连接。这类化合物以及它们在洗涤剂中的应用公开于 EP-B 0 070 077、0 075996、0 094 118 和 WO 98/00498 中。

[0089] 可用于制备硅氧烷掺合物乳液的其它类型非离子乳化剂还包括其它多元醇表面活性剂, 如脱水山梨糖醇酯 (如得自 Uniqema 的 Span 80, 得自 Croda 的 Crill 4) 和乙氧基化的脱水山梨糖醇酯。聚氧乙烯脂肪酸酯 (如得自 Uniqema 的 Myrj 59) 和乙氧基化的甘油酯也可被用作脂肪酰胺 / 胺和乙氧基化的脂肪酰胺 / 胺。

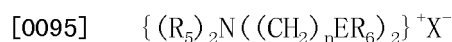
[0090] 阳离子乳化剂 :

[0091] 适用于本发明硅氧烷掺合物的阳离子乳化剂具有至少一个季铵化的氮原子和一个长链烃基。还可包括含有两个、三个或甚至四个长链烃基的化合物。上述阳离子乳化剂的实施例烷基三甲基铵盐或它们羟烷基取代的类似物优选具有化学式  $R^1R^2R^3R^4N^+X^-$  结构的化合物。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>26</sub> 的烷基、链烯基、羟烷基、苄基、烷基苄基、链烯基苄基、苄基烷基、苄基链烯基, 并且 X 是阴离子。烃基 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 可独立地为烷氧基化的, 优选乙氧基化或丙氧基化的, 更优选乙氧基化的, 基团通式为 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>x</sub>H, 其中 x 的值为 1 至 15, 优选 2 至 5。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 或 R<sup>4</sup> 中至多一个应为苄基。烃基 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 可独立地包含一个或多个 (优选两个) 酯基 ([-O-C(O)-]; [-C(O)-O-]) 和 / 或一个酰氨基 ([O-N(R)-]; [-N(R)-O-]), 其中 R 与上文 R<sup>1</sup> 的定义相同。阴离子 X 可选自卤素、甲酯硫酸根、乙酸根和磷酸根, 优选卤素和甲酯硫酸根, 更优选氯离子和溴离子。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 烃基链可以是完全饱和的或不饱和的, 具有各种碘价, 碘价优选为 0 至 140。每条长链烷基或链烯基中, 至少 50% 主要为直链, 但也可包括支链和 / 或环状基团。

[0092] 对于仅包含一个长烃基链的阳离子乳化剂而言, R<sup>1</sup> 优选的烷基链长为 C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>, 且 R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 的优选基团是甲基和羟基乙基。

[0093] 对于包含两个或三个或甚至四个长烃基链的阳离子乳化剂而言, 优选的总链长为 C<sub>18</sub>, 虽然具有非零比例的低级链 (如 C<sub>12</sub>、C<sub>14</sub>、C<sub>16</sub> 链) 和一些高级链 (如 C<sub>20</sub> 链) 的链长的组合也是十分需要的。

[0094] 优选的含酯基的乳化剂具有以下通式



[0096] 其中每个 R<sub>5</sub> 基团独立地选自 C<sub>1-4</sub> 烷基、羟基烷基或 C<sub>2-4</sub> 链烯基; 并且其中每个 R<sub>6</sub> 独立地选自 C<sub>8-28</sub> 烷基或链烯基; E 是酯基部分, 即 -OC(O)- 或 -C(O)O-, n 是 0 至 5 的整数, 且 X<sup>-</sup> 是适宜的阴离子, 例如氯离子、甲酯硫酸根, 以及它们的组合。

[0097] 第二类优选的含酯基的阳离子乳化剂可以下式表示:  $\{(R_5)_3N(CH_2)_nCH(O(O)CR_6)CH_2O(O)CR_6\}^+X^-$ , 其中 R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、X 和 n 与上文定义相同。后一种类别可以 1,2-二 [硬化牛油酰氧基]-3-三甲基氯化丙铵来举例说明。

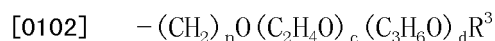
[0098] 适用于本发明掺合物中的阳离子乳化剂可以是水溶性的、水可分散性的或水不溶性的。

[0099] 硅氧烷乳化剂 :

[0100] 可用于本发明的硅氧烷乳化剂是非离子的, 不包括任何氮原子, 并且不包括任何

上述未官能化硅氧烷。硅氧烷乳化剂描述于,例如,“Surfactant Science Series”第 86 卷(编辑:Randal M.Hill)中的“Silicone Surfactants”(Marcel Dekker, NY, 1999)中。尤其可参见第 2 章“Silicone Polyether Copolymers: Synthetic Methods and Chemical Compositions”和第 1 章“Siloxane Surfactants”。

[0101] 尤其适宜的硅氧烷乳化剂是那些符合上文所述化学式 I 结构的多烷氧基化的硅氧烷,其中  $R^1$  选自上文所述的定义和具有通式 (II) 结构的聚(环氧乙烷/环氧丙烷)共聚物基团:



[0103] (II)

[0104] 至少一个  $R^1$  是上述聚(环氧乙烷/环氧丙烷)共聚物基团,并且每个  $R^3$  独立地选自氢、具有 1 至 4 个碳原子的烷基和乙酰基;并且其中,指数  $w$  具有一定的值,使得所得硅氧烷乳化剂的粘度范围为  $0.00002\text{m}^2/\text{秒}$  至  $0.2\text{m}^2/\text{秒}$ 。

[0105] 乳化剂稀释剂:

[0106] 在硅氧烷掺合物乳化之前,还可任选地用溶剂或溶剂体系来稀释乳化剂。典型地,将稀释过的乳化剂加入到预先形成硅氧烷掺合物中。适宜的溶剂可以是含水或非水的并且可只包括水或只包括有机溶剂和/或它们的组合。优选的有机溶剂包括一元醇、二元醇、多元醇、醚、烷氧基化醚、包含低粘度硅氧烷的溶剂如环状二甲基硅氧烷,以及它们的组合。优选甘油、乙二醇、聚亚烷基二醇如聚亚烷基二醇,二亚烷基二醇— $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  醚,以及它们的组合。甚至更优选二甘醇—乙基醚、二甘醇—丙基醚、二甘醇—丁基醚,以及它们的组合。高度优选溶剂的组合,尤其是低级脂肪族醇(如乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇)和/或二醇(如 1,2-丙二醇或 1,3-丙二醇)的组合;或它们与二亚烷基二醇— $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  醚和/或乙二醇和/或水的组合。适宜的一元醇尤其包括  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  醇。

[0107] b4) 洗涤剂组合物中的硅氧烷掺合物

[0108] 按所述液体洗涤剂组合物的重量计,如上文所述的硅氧烷掺合物的含量通常为 0.05% 至 10%。更优选地,按所述液体洗涤剂组合物的重量计,硅氧烷掺合物的含量为 0.1% 至 5.0%,甚至更优选 0.25% 至 3.0%,并且最优选 0.5% 至 2.0%。通常在搅拌下,将硅氧烷掺合物加入到部分或所有的其它液体洗涤剂组合物组分中,以分散其中的掺合物。

[0109] 在本文的液体洗涤剂组合物中,含有或不含所加乳化剂的硅氧烷掺合物将以液滴的形式存在。在洗涤剂组合物以及在由硅氧烷掺合物所形成的乳液中,上述液滴通常具有的硅氧烷中值粒度为  $0.5\mu\text{m}$  至  $300\mu\text{m}$ ,更优选  $0.5\mu\text{m}$  至  $100\mu\text{m}$ ,甚至更优选  $0.6\mu\text{m}$  至  $50\mu\text{m}$ 。如前所述,可通过激光散射技术,使用购自 Coulter Corporation (Miami, Florida, 33196, USA) 的 Coulter LS 230 Laser Diffraction Particle Size Analyser,来测定粒度。以加权百分比模式来测定粒度,计算出中值粒度。可用于测定粒度的另一种方法是通过显微镜,使用由 Nikon<sup>®</sup> Corporation (Tokyo, Japan) 制造的 Nikon<sup>®</sup> E-1000 (放大 700X) 型显微镜来测定。

[0110] C) 含水碱和非硅氧烷洗涤剂

[0111] 本发明液体洗涤剂组合物必须包含水以及附加的非硅氧烷洗涤剂,所述洗涤剂选自去污酶、染料转移抑制剂、荧光增白剂、抑泡剂,以及它们的组合。

[0112] c1) 水

[0113] 本文的液体洗涤剂组合物实际上是含水的。因此,本文洗涤剂组合物包含按重量计至少 4%的水。更优选地,上述组合物包含按重量计至少 20%的水。甚至更优选地,上述组合物包含按重量计至少 50%的水。

[0114] c2) 酶-洗涤剂还可包括一种或多种去污酶。适用于本文的去污酶包括:蛋白酶,如芽孢杆菌属的枯草杆菌蛋白酶[如枯草芽孢杆菌、迟缓芽孢杆菌、地衣芽孢杆菌、解淀粉芽孢杆菌(BPN, BPN')],嗜碱芽孢杆菌],如 Esperase<sup>®</sup>, Alcalase<sup>®</sup>, Everlase<sup>®</sup> 和 Savinase<sup>®</sup> (Novozymes), BLAP 和变体 [Henkel]。更多的蛋白酶描述于 EP130756、W091/06637、W095/10591 和 W099/20726 中。淀粉酶( $\alpha$  和 / 或  $\beta$ ) 描述于 W094/02597 和 W096/23873 中。市售实施例是 Purafect Ox Am<sup>®</sup> [Genencor] 以及 Termamyl<sup>®</sup>、Natalase<sup>®</sup>、Ban<sup>®</sup>、Fungamyl<sup>®</sup> 和 Duramyl<sup>®</sup> [均得自 Novozymes]。纤维素酶包括细菌或真菌纤维素酶,如由腐殖根霉产生的那些,尤其是 DSM 1800,如 50Kda 和 ~43kd [Carezyme<sup>®</sup>]。还适宜的纤维素酶是由长枝木霉产生的 EGI III 纤维素酶。适宜的脂肪酶包括由假单胞菌属和着色性菌属产生的那些。优选例如得自 Novozymes 的 Lipolase<sup>R</sup>、Lipolase Ultra<sup>R</sup>、Lipoprim<sup>R</sup> 和 Lipex<sup>R</sup>。还适宜的是角质酶 [EC 3.1.1.50] 和酯酶。糖酶如甘露聚糖酶 (US6060299)、果胶裂解酶 (W099/27083) 环状麦芽糊精葡萄糖转移酶 (W096/33267)、木葡聚糖酶 (W099/02663)。最终含有增强剂的漂白酶包括例如,过氧化物酶、漆酶、加氧酶(如儿茶酚-1,2-加双氧酶)、脂氧化酶 (W095/26393)、(非血基质) 卤代过氧化物酶。

[0115] 通过通过蛋白质 / 基因工程技术来使野生型酶改性,使得它们在洗涤剂组合物中的性能最优化。如果使用这些酶,则按重量计(组合物中的重量百分比),所含这些纯酶的浓度典型为 0.0001% 至 2.0%, 优选 0.0001% 至 0.5%, 并且更优选 0.005% 至 0.1%。

[0116] 酶可使用任何已知的稳定剂体系稳定化,如钙和 / 或镁化合物、硼化合物和取代的硼酸、芳族硼酸酯、肽和肽衍生物、多元醇、低分子量羧酸酯、较疏水的有机化合物[如某些酯、二烷基二醇醚、醇或醇烷氧基化物]、除钙离子源以外的烷基醚羧酸盐、苜脒、次氯酸盐、低级脂族醇和羧酸、N, N-二(羧甲基)丝氨酸盐、(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物和 PEG、木质素化合物、聚酰胺低聚物、羟基乙酸或其盐、聚己撑双胍或 N, N-双-3-氨基丙基十二烷胺或盐,以及它们的组合。

[0117] 在本发明组合物液体基质中,由于第二酶的蛋白分解酶的降解可通过蛋白酶可逆抑制剂[如肽或蛋白质型,具体地讲是第 VI 属改性的枯草杆菌蛋白酶抑制剂和血纤维蛋白溶酶、亮肽素、肽三氟甲基酮、肽醛]消除。

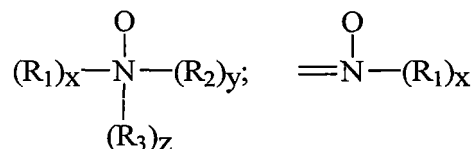
[0118] c3) 染料转移抑制剂-洗涤剂还可包括一种或多种可有效抑制染料从一件织物转移至另一件织物的物质。通常,上述染料转移抑制剂包括聚乙烯吡咯烷酮聚合物、聚胺 N-氧化物聚合物、N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基咪唑的共聚物、酞菁锰、过氧化物酶,以及它们的组合。如果使用这些试剂,则按所述组合物的重量计,所含试剂的浓度典型为 0.01% 至 10%, 优选 0.01% 至 5%, 并且更优选 0.05% 至 2%。

[0119] 更具体地讲,优选用于本文的聚胺 N-氧化物聚合物包含具有以下结构式的单元: R-A<sub>x</sub>-Z; 其中 Z 是可聚合的单元, N-O 基团可连接于其上或 N-O 基团可形成可聚合的单元一

部分或 N-O 基团可连接到两个单元 ;A 为以下结构中的一个 : $-\text{NC}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}=\text{O}$  ; $x$  为 0 或 1 ;并且 R 为脂族基团、乙氧基化脂族基团、芳族基团、杂环基团或脂环族基团,或它们的组合, N-O 基团中的氮原子可与上述基团连接,或 N-O 基团是上述基团的一部分。优选的聚胺 N-氧化物是其中 R 为杂环基团的那些,所述杂环基团如吡啶、吡咯、咪唑、吡咯烷、哌啶,以及它们的衍生物。

[0120] 该 N-O 基团可以用以下通式表示 :

[0121]



[0122] 其中  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  为脂族基团、芳族基团、杂环基团或脂环族基团,或它们的组合 ; $x$ 、 $y$  和  $z$  为 0 或 1 ;并且 N-O 基团中的氮原子可与上述任何基团连接,或形成上述任何基团的一部分。聚胺 N-氧化物中的胺氧化物单元具有的  $\text{pK}_a < 10$ , 优选  $\text{pK}_a < 7$ , 更优选  $\text{pK}_a < 6$ 。

[0123] 可使用任何聚合物主链,只要形成的胺氧化物聚合物是水溶性的并且具有染料转移抑制特性。适宜聚合物主链的实施例是聚乙烯、聚亚烷烃、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯酸酯,以及它们的组合。这些聚合物包括无序或嵌段共聚物,其中一个单体类型是胺 N-氧化物,而另一个单体类型是 N-氧化物。胺 N-氧化物聚合物典型具有的胺与胺 N-氧化物的比率为 10 : 1 至 1 : 1,000,000。然而,聚胺氧化物聚合物中所含的胺氧化物基团数可根据适宜的共聚作用或适宜的 N-氧化度而改变。几乎可以任何聚合度,获得聚胺氧化物。典型地,平均分子量范围为 500 至 1,000,000 ;更优选 1,000 至 500,000 ;最优选 5,000 至 100,000。这类优选的物质可被称为“PVNO”。

[0124] 可用于本组合物的最优选的聚胺 N-氧化物以及用于实施本文家庭洗涤的方法是具有平均分子量为 50,000 的聚(4-乙基吡啶-N-氧化物)且胺与胺 N-氧化物的比率为 1 : 4。

[0125] N-乙基吡咯烷酮和 N-乙基咪唑聚合物的共聚物(称为“PVPVI”类)也是优选可用于本文的。优选地,PVPVI 具有的平均分子量范围为 5,000 至 1,000,000,更优选 5,000 至 200,000,并且最优选 10,000 至 20,000。(可根据 Barth 等人在“Chemical Analysis”第 113 卷“Modern Methods of Polymer Characterization”中的描述,通过光散射来测定平均分子量范围,所述参考文献的公开内容被引入本发明以供参考。)PVPVI 共聚物典型具有的 N-乙基咪唑与 N-乙基吡咯烷酮的摩尔比为 1 : 1 至 0.2 : 1,更优选 0.8 : 1 至 0.3 : 1,最优选 0.6 : 1 至 0.4 : 1。这些共聚物可以是直链或支链的。

[0126] 本组合物也可使用具有平均分子量为 5,000 至 400,000,优选为 5,000 至 200,000,更优选为 5,000 至 50,000 的聚乙烯吡咯烷酮(“PVP”)。PVP 对洗涤剂领域的技术人员是已知的,参见例如,EP-A-262,897 和 EP-A-256,696。包含 PVP 的组合物也可包含具有平均分子量为 500 至 100,000,优选为 1,000 至 10,000 的聚乙二醇(“PEG”)。优选地,在洗涤溶液中,所递送的以 ppm 计的 PEG 与 PVP 的比率为 2 : 1 至 50 : 1,更优选为 3 : 1 至 10 : 1。

[0127] c4) 荧光增白剂

[0128] 本文组合物可包含按重量计 0.01% 至 2.0% 的荧光增白剂。适宜的荧光增白剂

包括二苯乙烯增白剂。二苯乙烯增白剂是具有两个芳基的芳族化合物,所述两个芳基被亚烷基链分开。荧光增白剂更详细地描述于美国专利 4,309,316 ;4,298,490 ;5,035,825 和 5,776,878 中。

[0129] c5) 抑泡剂

[0130] 所述组合物可包含抑泡体系,所述抑泡体系的含量按所述组合物的重量计为 0.01% 至 15%,优选 0.1% 至 5%。适用于本文的抑泡体系可包括任何已知的消泡化合物,包括基于硅氧烷的消泡化合物和 2- 烷基烷醇消泡化合物。优选的硅氧烷消泡化合物通常与二氧化硅混合,并包括硅氧烷,尤其是具有三甲基甲硅烷基末端嵌段单元的聚二甲基硅氧烷。其它适宜的消泡化合物包括描述于 US2,954,347 中的单羧基脂肪酸以及它们的可溶性盐。优选的颗粒状抑泡体系描述于 EP-A-0210731 中。优选的颗粒形式的抑泡体系描述于 EP-A-0210721 中。

[0131] D) 任选的形成凝聚层相的聚合物或阳离子沉积助剂

[0132] 本发明的液体衣物洗涤剂组合物可任选地包含按重量计最多 1%,更优选 0.01% 至 0.5% 的形成凝聚层相的聚合物或阳离子沉积助剂。可供选择地,本文组合物基本不含上述凝聚层形成剂或阳离子沉积助剂。基本不含是指按所述组合物的重量计含有小于 0.01%,优选小于 0.005%,更优选小于 0.001%,并且最优选完全或彻底不含任何形成凝聚层相的聚合物和任何阳离子沉积助剂。

[0133] 对于本发明目的而言,形成凝聚层相的聚合物是可与组合物的任何组分反应、相互作用、复合或凝聚以形成凝聚层相的任何聚物质。短语“凝聚层相”包括本领域技术人员已知的所有类型的单独聚合物相,如公开于 L.Piculell&B.Lindman 的“Adv. Colloid Interface Sci.”第 41 卷(1992)和公开于 B.Jonsson、B.Lindman、K.Holmberg&B.Kronberb 的“Surfactants and Polymers In Aqueous Solution”(JohnWiley&Sons,1998)中的那些。凝聚的机理及其所有的具体形式完整地描述于 C.J.van Oss 的“Interfacial Forces in Aqueous Media”(Marcel Dekker,1994)第 245 至 271 页中。当使用短语“凝聚层相”时,应当理解,在文献中上述术语还偶而被称为“复合凝聚层相”或“缔合相分离”。

[0134] 同样对于本发明目的而言,阳离子沉积助剂是具有阳离子官能团取代基的聚合物,并且所述聚合物可用于增强或促进洗涤操作过程中一种或多种织物护理剂在织物上的沉积。许多但不是所有的阳离子沉积助剂同时也是形成凝聚层相的聚合物。

[0135] 典型的形成凝聚层相的聚合物和任何阳离子沉积助剂都是均聚物或可由两种或多种单体形成。聚合物的分子量通常介于 5,000 和 10,000,000 之间,典型为至少 10,000,并且更典型在 100,000 至 2,000,000 范围内。形成凝聚层相的聚合物和阳离子沉积助剂在组合物所使用的 pH 下典型具有的阳离子电荷密度为至少 0.2meq/gm,所述的 pH 通常在 pH3 至 pH9 范围内,更通常介于 pH4 和 pH8 之间。形成凝聚层相的聚合物和任何阳离子沉积助剂典型源自天然或合成,且选自取代的和未取代的聚季铵化合物、阳离子改性的多糖、阳离子改性的(甲基)丙烯酰胺聚合物/共聚物、阳离子改性的(甲基)丙烯酸酯聚合物/共聚物、脱乙酰壳多糖、季铵化的乙烯基咪唑聚合物/共聚物、二甲基二烯丙基铵聚合物/共聚物、基于聚乙烯亚胺的聚合物、阳离子瓜耳胶,以及它们的衍生物和它们的组合。

[0136] 这些聚合物可具有含氮的阳离子基团,如季铵或质子化的氨基,或它们的组合。含氮的阳离子基团通常作为阳离子聚合物所有单体单元片断上的取代基。因此,当聚合

物不是均聚物时,其经常以间隔的方式包含非阳离子单体单元。上述聚合物描述于“CTFA Cosmetic Ingredient Directory”第7版中。

[0137] 可包含、不包含或含量减至最低的形成凝聚层相的阳离子聚合物的非限制性实施例包括具有阳离子质子化胺或季铵官能团的乙烯基单体与水溶性间隔单体的共聚物,所述水溶性间隔单体如丙烯酰胺、异丁烯酰胺、烷基和二烷基丙烯酰胺、烷基和二烷基异丁烯酰胺、丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸烷酯、乙烯基己内酯和乙烯基吡咯烷。烷基和二烷基取代的单体典型具有 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 烷基,更典型具有 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷基。其它间隔基团包括乙烯酯、乙烯醇、马来酸酐、丙二醇和乙二醇。

[0138] 其它可包含、不包含或含量减至最低的形成凝聚层相的阳离子聚合物包括,例如: a) 1- 乙烯基 -2- 吡咯烷和 1- 乙烯基 -3- 甲基咪唑鎓盐(如氯盐)的共聚物,在工业上被“Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association”(CTFA) 称作聚季铵盐 -16。该物质以商品名 LUVIQUAT(如 LUVIQUAT FC 370) 市售于 BASF Wyandotte Corp.; b) 1- 乙烯基 -2- 吡咯烷和二甲氨基异丁烯酸乙酯的共聚物,在工业上被 CTFA 称作聚季铵盐 -11。该物质以商品名 GAFQUAT(如 GAFQUAT 755N) 市售于 Graf Corporation (Wayne, NJ, USA); c) 含有二烯丙基季铵阳离子的聚合物,包括,例如,二甲基二烯丙基氯化铵均聚物以及丙烯酰胺和二甲基二烯丙基氯化铵的共聚物,在工业上被 CTFA 分别称作聚季铵盐 -6 和聚季铵盐 -7; d) 具有 3 至 5 个碳原子的不饱和羧酸均聚物和共聚物的氨基烷基酯矿物酸盐,如 US4, 009, 256 中所述; e) 丙烯酸的两性共聚物,包括丙烯酸和二甲基二烯丙基氯化铵的共聚物(在工业上被 CTFA 称作聚季铵盐 -22),丙烯酸、二甲基二烯丙基氯化铵和丙烯酰胺的三元共聚物(在工业上被 CTFA 称作聚季铵盐 -39),以及丙烯酸、甲基丙烯酸胺丙基三甲基氯化铵和丙烯酸甲酯的三元共聚物(在工业上被 CTFA 称作聚季铵盐 -47)。

[0139] 其它可包含、不包含或含量减至最低的形成凝聚层相的聚合物和任何阳离子沉积助剂包括阳离子多糖聚合物如阳离子纤维素及其衍生物,阳离子淀粉及其衍生物,和阳离子瓜耳胶及其衍生物。

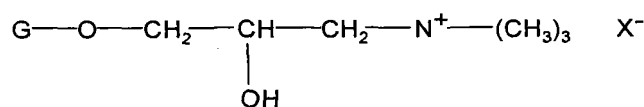
[0140] 阳离子多糖聚合物包括如下式的那些:



[0142] 其中 A 是葡糖酐残基,如淀粉或纤维素葡糖酐残基;R 是亚烷基、氧化烯、聚氧化烯或羟基亚烷基或它们的组合;R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 独立地为烷基、芳基、烷基芳基、芳基烷基、烷氧基烷基或烷氧基芳基,每一个基团包含最多 18 个碳原子。每个阳离子部分的碳原子总数(即 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 中碳原子数之和)优选地为约 20 或更少;并且 X 是阴离子反离子。

[0143] 一类特殊类型的商用阳离子多糖聚合物是阳离子瓜耳胶衍生物,如 US4, 298, 494 中所描述的阳离子聚半乳甘露聚糖胶衍生物,其商购自 Rhone-Poulenc 的 JAGUAR 商品名系列。适宜物质的实施例是具有以下化学式结构的羟丙基三甲基氯化铵:

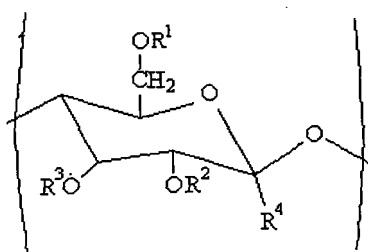
[0144]



[0145] 其中 G 代表瓜耳胶,而 X 是如上文所述的阴离子反离子,典型为氯离子。上述物质可以商品名 JAGUAR C-13-S 购得。在 JAGUAR C-13-S 中,阳离子电荷密度为 0.7meq/gm。类似的阳离子瓜耳胶还可以商品名 N-Hance<sup>®</sup> 3196 和 Galactosol<sup>®</sup> SP813S 购自 AQUALON。

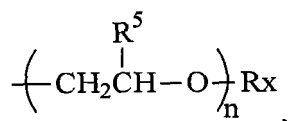
[0146] 其它类型的阳离子纤维质沉积助剂还可以是具有以下结构通式的那些：

[0147]



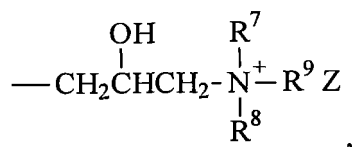
[0148] 其中 R¹、R²、R³ 各自独立地为 H、CH₃、C₈-24 的烷基（直链或支链）

[0149]



[0150] 或它们的混合物；其中 n 为约 1 至约 10；R<sub>x</sub> 是 H、CH₃、C₈-24 的烷基（直链或支链）

[0151]

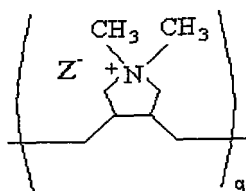


[0152] 或它们的混合物，其中 Z 是氯离子、溴离子，或它们的混合物 -；R⁵ 是 H、CH₃、CH₂CH₃，或它们的混合物；R⁷ 是 CH₃、CH₂CH₃、苯基、C₈-24 的烷基（直链或支链），或它们的混合物；和 R⁸ 和 R⁹ 各自独立地为 CH₃、CH₂CH₃、苯基，或它们的混合物；R⁴ 是 H、

[0153]  $\left( \text{P} \right)_m \text{H}$ ,

[0154] 15 或它们的混合物，其中 P 是由阳离子单体

[0155]



[0156] 经自由基聚合所形成的加聚物的重复单元，其中 Z' 是氯离子、溴离子或它们的混合物，并且 q 为约 1 至约 10。

[0157] 这种类型的阳离子纤维质沉积助剂更完备地描述于 WO 04/022686 中。还可参考 Goddard 和 Gruber 的“Principles of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care”，并且具体地讲是第 260 至 261 页，其中可看到可包含、不包含或含量减至最低的合成阳离子聚合物的附表。

[0158] E) 其它任选的组合物组分

[0159] 本发明组合物可任选地包含一种或多种任选的组合物组分，如液体载体、洗涤剂助洗剂和螯合剂（包括有机羧酸盐助洗剂，如柠檬酸盐和脂肪酸盐）、稳定剂和结构剂（如氢化蓖麻油及其衍生物）、偶联剂、织物实体香料、含氮阳离子去污表面活性剂、香料前体、

漂白剂、漂白活化剂、漂白催化剂、酶稳定体系、去污聚合物、分散剂或聚合物有机助洗剂（包括水溶性聚丙烯酸酯、丙烯酸酯 / 马来酸酯共聚物等）、染料、着色剂、填料盐（如硫酸钠）、水溶助长剂（如甲苯磺酸盐、异丙基苯磺酸盐和萘磺酸盐）、光敏剂、可水解的表面活性剂、防腐剂、抗氧化剂、抗缩水剂、抗皱剂、杀菌剂、杀真菌剂、色斑、色珠、球体或挤出物、防晒剂、氟化物、粘土、珠光剂、发光剂或化学发光剂、抗腐蚀和 / 或设备保护剂、碱度来源或其它 pH 调节剂、增溶剂、载体、加工助剂、颜料、自由基清除剂、和 pH 调节剂。适宜物质包括描述于美国专利 5, 705, 464、5, 710, 115、5, 698, 504、5, 695, 679、5, 686, 014 和 5, 646, 101 中的那些。

[0160] F) 制备液体洗涤剂组合物的方法

[0161] 本发明液体洗涤剂组合物可以任何适宜的方式制备，并且通常涉及本领域技术人员所知的任何混合或加料顺序。如前所述，通常使硅氧烷掺合物预先形成，然后加入到液体洗涤剂组分余量中。

[0162] 实施例

[0163] 以下非限制性实施例对本发明进行了说明。

[0164] 通过将任选用乳化剂乳化的预先形成硅氧烷掺合物与至少一种表面活性剂以及至少一种附加必要非硅氧烷洗涤助剂组合，可配制最终的液体衣物洗涤剂组合物。表面活性剂和洗涤助剂在与任选乳化的预先形成硅氧烷掺合物组合之前可任选预混。

[0165] 织物清洁预混物 A1 和 A2 和 A3 :

[0166]

	重量百分比 (%) (100%活性的原料)

[0167]

	A1	A2	A3
C <sub>13</sub> -C <sub>15</sub> 烷基苯磺酸	13.0	5.5	5.5
C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> 烷基乙氧基 (1.1 个当量) 硫酸盐		13.0	13.0
C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub> E08 (1)	9.0	-	-
C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> E09 (2)	-	2.0	2.0
C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> 烷基二甲基胺氧化物 (3)	1.5	1.0	1.0
C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> 脂肪酸	10.0	2.0	2.0
柠檬酸	4.0	4.0	4.0

二亚乙基三胺五亚甲基膦酸	0.3	-	-
羟乙烷二亚甲基膦酸	0.1	-	-
乙氧基化聚乙烯亚胺	1.0	1.0	1.0
乙氧基化四亚乙基戊胺	1.0	0.5	0.5
二亚乙基三胺五乙酸	-	0.5	0.5
乙氧基硫酸化的六亚甲基二胺	-	1.0	1.0
荧光增白剂	0.15	0.15	0.15
CaCl <sub>2</sub>	0.02	0.02	0.02
丙二醇	5.0	6.5	6.5
乙醇	2.0	2.0	2.0
异丙基苯磺酸钠	2.0	-	-
NaOH	至 pH7.8	至 pH8.0	至 pH8.0
蛋白酶	0.75	0.75	0.75
淀粉酶	0.20	0.20	0.20
纤维素酶	0.05	-	-
硼酸	2.0	0.3	-
硼酸钠	-	-	1.5

[0168]

聚(N-乙烷基-2-吡咯烷酮)-聚(N-乙烷基-咪唑)(分子量:35,000)	0.1	-	-
JR400 阳离子纤维素醚(4)	-	-	0.15

Tinopal <sup>®</sup> -AMS-GX	-	1.2	-
氢化蓖麻油	0.2	0.3	0.3
染料	0.001	0.001	0.001
香料	0.70	0.70	0.70
水	余量	余量	余量

[0169] (1)Marlipal 1415/8.1,得自 Sasol

[0170] (2)Neodol 2 3-9,得自 Shell

[0171] (3) $C_{12}$ - $C_{14}$  烷基二甲基胺氧化物,得自 P&G,以 31%活性物质水溶液提供

[0172] (4)Dow Chemical-在上文所述的阳离子纤维素化学结构式范围内。在加入到预混合物中之前用水溶胀。

[0173] 用于硅氧烷掺合物的氨基聚硅氧烷的制备

[0174] 1) 制备具有高含量氨基的前体

[0175] 室温下,在搅拌的同时,将 1,003.3g(3.86mol) 氨乙基氨丙基甲基二甲氧基硅烷、1,968g 组成为 M2D25 的硅氧烷和 29.7g 浓度为 10%的 KOH 甲醇溶液在一个四颈烧瓶中彼此混合。向浑浊的混合物中滴加 139g(7.72mol) 去离子水,并升温至 46℃。在 3 小时内,将温度逐步升至 125℃,自 80℃开始,蒸出含有甲醇的馏出液(363g)。冷却至 116℃后,再次加入 139g 水,随后在 3 小时内,将温度升至 150℃,可获得 238g 馏出液。再次冷却至 110℃后,加入 139g 水,并在 3 小时内,加热至 150℃,可获得 259g 馏出液。最后,在油泵减压下,将沸点最多为 150℃的组分蒸出(123g)。得到 2,383g 黄色澄清的油。

[0176] 使用 NMR 波谱法,分析所得产品中反应性基团的含量。上述方法涉及以下参数:

[0177] 1) 设备型号:Bruker DPX-400 NMR 波谱仪

[0178] 2) 频率:400MHz

[0179] 3) 标准物:四甲基硅烷(TMS)

[0180] 4) 溶剂:CDCl<sub>3</sub>(氘代氯仿)

[0181] 5) 浓度:对于 H-1 为 0.2%;对于 Si-29 为 20%

[0182] 6 脉冲序列:ZGIZ<sup>™</sup>(Bruker),对于 Si-29-nmr 光谱,具有 10 秒张弛延迟时间

[0183] 使用具有这些特征的 NMR,可获得以下分析结果:

[0184]  $M_{1.95}D^{OH}{}_{0.025}D^{OCH_3}{}_{0.025}D^*{}_{7.97}D_{36.9}$

[0185] 其中  $D^* = SiCH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ 。

[0186] 2) 制备具有低含量反应性/可固化基团的氨基硅氧烷

[0187] 首先,室温下,在搅拌的同时,将 200.6g(47.7mmol) 由步骤 1 制得的具有高含量氨基的前体、101g(152.3mmol) 组成为 M2D6.9 的硅氧烷、6,321g D4 和 1.66g 浓度为 10%的 KOH 乙醇溶液加入到一个四颈烧瓶中,并且将混合物在 180℃下加热 3 小时。在冷却至 120℃后,再加入 1.66g 浓度为 10%的 KOH 乙醇溶液。然后将混合物在 180℃下再加热 3 小

时 (20°C下在此时间点测得的样本粘度为 2,940mPas)。在 180°C下使用水泵减压,使得 D4 在回流下沸腾 10 分钟。从分水器中分出 60g 的 D4,其包含被夹带的水滴。在 2 小时、4 小时和 6 小时后,重复此步骤。冷却至 30°C后,加入 0.36g 乙酸以中和催化剂。然后在油泵减压下,将沸点最多为 150°C的所有组分蒸出。获得 5,957g 无色的氨基硅氧烷,其粘度为 4,470mPas (20°C),并且用如上所述的 NMR 波谱法测定,其组成为

[0188]  $M_2D^*_{2.16}D_{447}$

[0189] 其中  $D^* = SiCH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$

[0190] 上述物质具有的氮含量按重量计为 0.20%,末端可固化 / 反应性基团的百分比基本为 0%。

[0191] **制备硅氧烷乳剂 (乳液 E1)**:将 15.0g 步骤 2 的氨基硅氧烷加入到 45.0g 粘度为  $0.6m/s^2$  (20°C下为 600,000 厘沩;GE<sup>®</sup> Visc-600M) 的 PDMS 中,并用常规实验室叶片式搅拌器 (型号:IKA LabortechnikEurostar 功率控制-连续实验室用搅拌器) 搅拌至少 1 小时。

[0192] 将 14.3g 步骤 2 氨基硅氧烷与粘度为  $0.6m/s^2$  的 PDMS 的掺合物加入到 7.15g 得自 Shell 的 Neodol 25-3 (乙氧基化醇非离子乳化剂) 中,并用常规实验室叶片式搅拌器 (型号:IKA Labortechnik Eurostar 功率控制-连续实验室用搅拌器) 在 250RPM 速度下搅拌混合物 15 分钟。

[0193] 加入 7.14g 三等份水,每次加入间隔期间,以 250RPM 的速度搅拌 10 分钟。

[0194] 最后加入 7.14g 水,并将搅拌速度增加至 400RPM。在此速度下,将混合物搅拌 40 分钟。

[0195] **制备硅氧烷乳剂 (乳液 E2)**:将 15.0g 步骤 2 的氨基硅氧烷加入到 45.0g 粘度为  $0.6m/s^2$  (20°C下为 600,000 厘沩;GE<sup>®</sup> Visc-600M) 的 PDMS 中,并用常规实验室叶片式搅拌器 (型号:IKA LabortechnikEurostar 功率控制-连续实验室用搅拌器) 搅拌至少 1 小时。

[0196] 将 30.0g 步骤 2 氨基硅氧烷与粘度为  $0.6m/s^2$  的 PDMS 的掺合物加入到 4.30g 得自 Croda 的 Cril14 脱水山梨糖醇油酸盐中,并用常规实验室叶片式搅拌器在 300RPM 速度下搅拌 15 分钟。

[0197] 加入 11.6g 得自 Croda 的 Crodet S100 PEG-100 硬脂酸盐 (在水中的浓度为 25%),并在 1000RPM 速度下将混合物搅拌 15 分钟。

[0198] 在 10 分钟的时间间隔内滴加 5.1g 水,同时以 1000RPM 的速度搅拌,并在加入水后,以 1000RPM 的速度下将混合物再搅拌 30 分钟。

[0199] 加入 27.0g 浓度为 1.45% 的羧甲基纤维素钠溶液,并在 500RPM 速度下将混合物搅拌 15 分钟。

[0200] **制备硅氧烷乳剂 (乳液 E3)**:将 15.0g 步骤 2 的氨基硅氧烷加入到 45.0g 粘度为  $0.1m/s^2$  (20°C下为 100,000 厘沩;GE<sup>®</sup> Visc-100M) 的 PDMS 中,并用常规实验室叶片式搅拌器 (型号:IKA LabortechnikEurostar 功率控制-连续实验室用搅拌器) 搅拌至少 1 小时。

[0201] 将 19.25g 步骤 2 氨基硅氧烷和粘度为  $0.1m/s^2$  的 PDMS 的掺合物与 1.15g 得自

Shell 的 Neodol 25-3 和 4.6g 得自 Sasol 的 Slovasol 458 (乙氧基化醇非离子乳化剂) 混合,并在 300RPM 的速度下搅拌 10 分钟。

[0202] 加入 10.0g 水,并在 300RPM 的速度下将混合物搅拌 30 分钟。

[0203] 加入 5.0g 三等份水,每次加入水后,以 300RPM 的速度搅拌 10 分钟。

[0204] 制备硅氧烷乳剂 (乳液 E4):将 6.0g 步骤 2 的氨基硅氧烷加入到 54.0g 粘度为  $0.6\text{m/s}^2$  ( $20^\circ\text{C}$  下为 600,000 厘沩;GE<sup>®</sup> Visc-600M) 的 PDMS 中,并用常规实验室叶片式搅拌器 (型号:IKA LabortechnikEurostar 功率控制-连续实验室用搅拌器) 搅拌至少 1 小时。

[0205] 使 19.25g 步骤 2 氨基硅氧烷和粘度为  $0.6\text{m/s}^2$  的 PDMS 的掺合物与 4.6g 得自 Shell 的 Neodol 25-3 和 1.15g 得自 Sasol 的 Slovasol 458 混合,并在 300RPM 的速度下搅拌 10 分钟。

[0206] 加入 10.0g 水,并在 300RPM 的速度下将混合物搅拌 30 分钟。

[0207] 加入 5.0g 三等份水,每次加入水后,以 300RPM 的速度搅拌 10 分钟。

[0208] 最终洗涤剂组合物

[0209] 组合两种预混物 A1 和 E1 (项 1) 或 A1 和 E2 (项 2) 或 A1 和 E3 (项 3) 或 A1 和 E4 (项 4) 或 A2 和 E1 (项 5) 或 A2 和 E2 (项 6) 或 A2 和 E3 (项 7) 或 A2 和 E4 (项 8) 或 A3 和 E1 (项 9) 或 A3 和 E2 (项 10) 或 A3 和 E3 (项 11) 或 A3 和 E4 (项 12),以形成最终液体衣物洗涤剂组合物:

[0210] 将 104.9g 预混物 E1 加入到 1500g 预混物 A1 或 A2 或 A3 中,并用常规实验室叶片式搅拌器在 350RPM 下搅拌 15 分钟。

[0211] 将 78.0g 预混物 E2 加入到 1500g 预混物 A1 或 A2 或 A3 中,并用常规实验室叶片式搅拌器在 350RPM 下搅拌 15 分钟。

[0212] 对于所有的乳液 E1、E2、E3 和 E4 而言,在 A1、A2 或 A3 产物中的平均粒度在  $2\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$  的范围内。

[0213] 作为完全配制好的组合物以及作为洗涤循环期间被稀释的形式,组成项 1 至 12 中的液体衣物洗涤剂组合物均显示具有优异的产品稳定性。当加入到其中装有织物且其后以常规方式洗涤的自动洗衣机滚筒中时,组成项 1 至 12 中的液体衣物洗涤剂组合物均提供了优异的织物清洁和织物护理性能。

[0214] 项 1 至 12 中的组合物在赋予其所处理织物以织物软化有益效果方面是尤其优越的;对于有色织物尤其如此。与在白色织物上所提供的织物软化有益效果相比,有色织物上可观察到的织物软化有益效果甚至更强。项 1、2、3、10、11 和 12 中的组合物在向其所处理织物提供抗磨蚀有益效果和防起球有益效果方面也是优越的。项 1、2、3、10、11 和 12 中的组合物在赋予其所处理织物以颜色护理有益效果方面是尤其优越的。

[0215] 已进一步发现,使官能化硅氧烷失活或阻碍它们增进织物护理的良好运作方式的主要因素,是官能化硅氧烷与某些香料成分的化学反应,所述香料成分具体地讲是香料醛或酮,或任何相关化合物如能够释放上述物质香料前体,如乙缩醛、缩酮、原酸酯、原甲酸酯等。在本文所述掺合物中使用特定类型的官能化和未官能化硅氧烷,可有助于部分解决这些涉及香料的特殊不相容性问题。

[0216] 不受理论的限制,官能化聚硅氧烷中的氮含量与获得官能化和未官能化硅氧烷以

及这两者协同掺合物组合的可混溶性能力具有重要的关联。此外,当所需的反应性基团含量优选较低时,它们不必为零。均信,这是由于(至少部分由于)未官能化硅氧烷具有使官能化硅氧烷免于和含水液体洗涤剂组合物中的香料组分发生交互作用的能力。因此,总的来说,为获得本发明的有益效果,需要含有氨基硅氧烷与未官能化硅氧烷的可混溶掺合物,更优选还含有具有本文所述特定结构和组成限定的氨基硅氧烷。通过使用本发明,不必采用昂贵的香料包封并且织物护理有益效果是优异的。因此,本发明所提供解决方案的另一方面是在香料相容性方面,未官能化硅氧烷的使用使得官能化硅氧烷中的反应性基团的容许量比不使用未官能化硅氧烷时的容许量更大。

[0217] 本发明还包括制备包含香料的液体衣物洗涤剂的方法,以及该方法的产品。